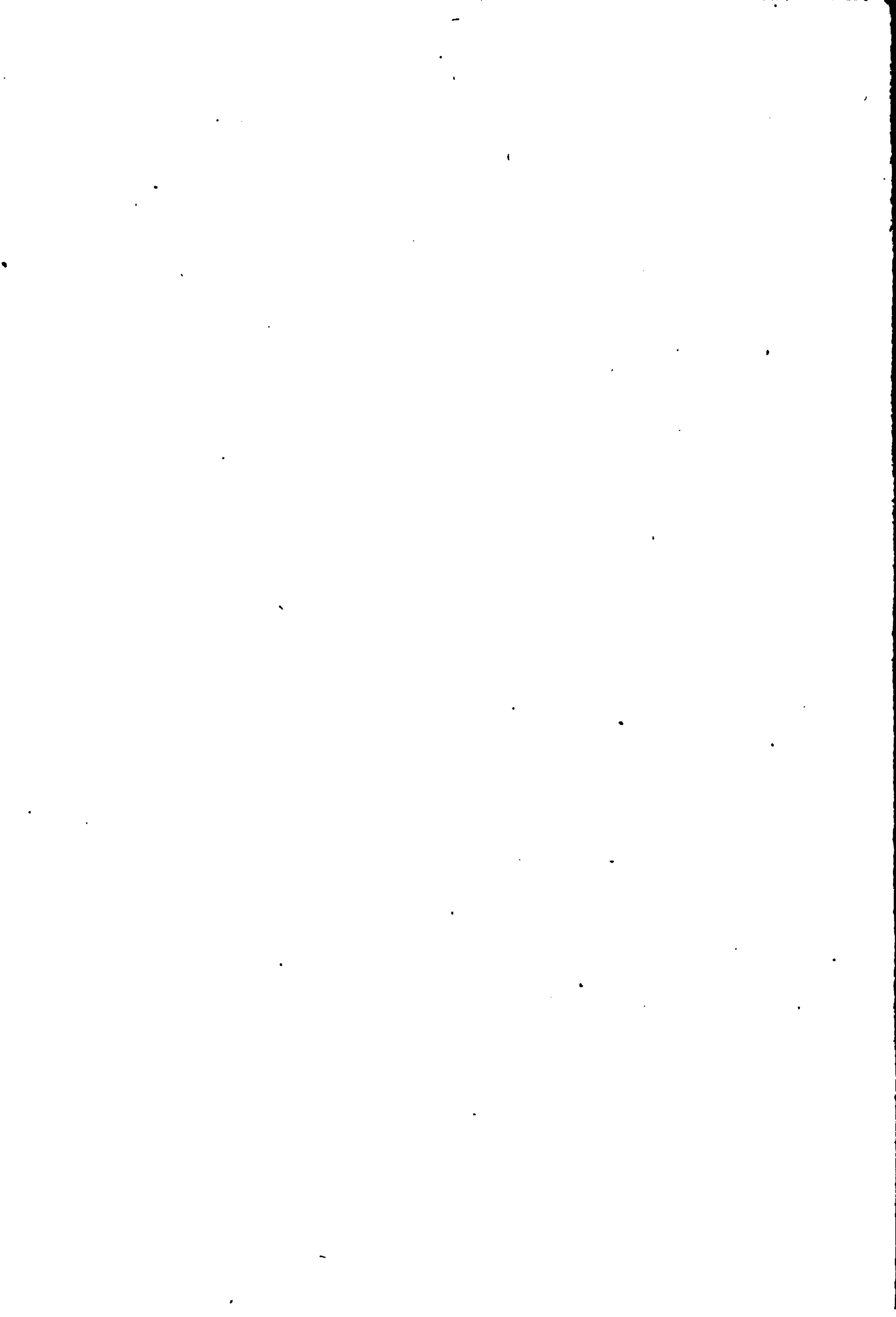




Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1860.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1861.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Von

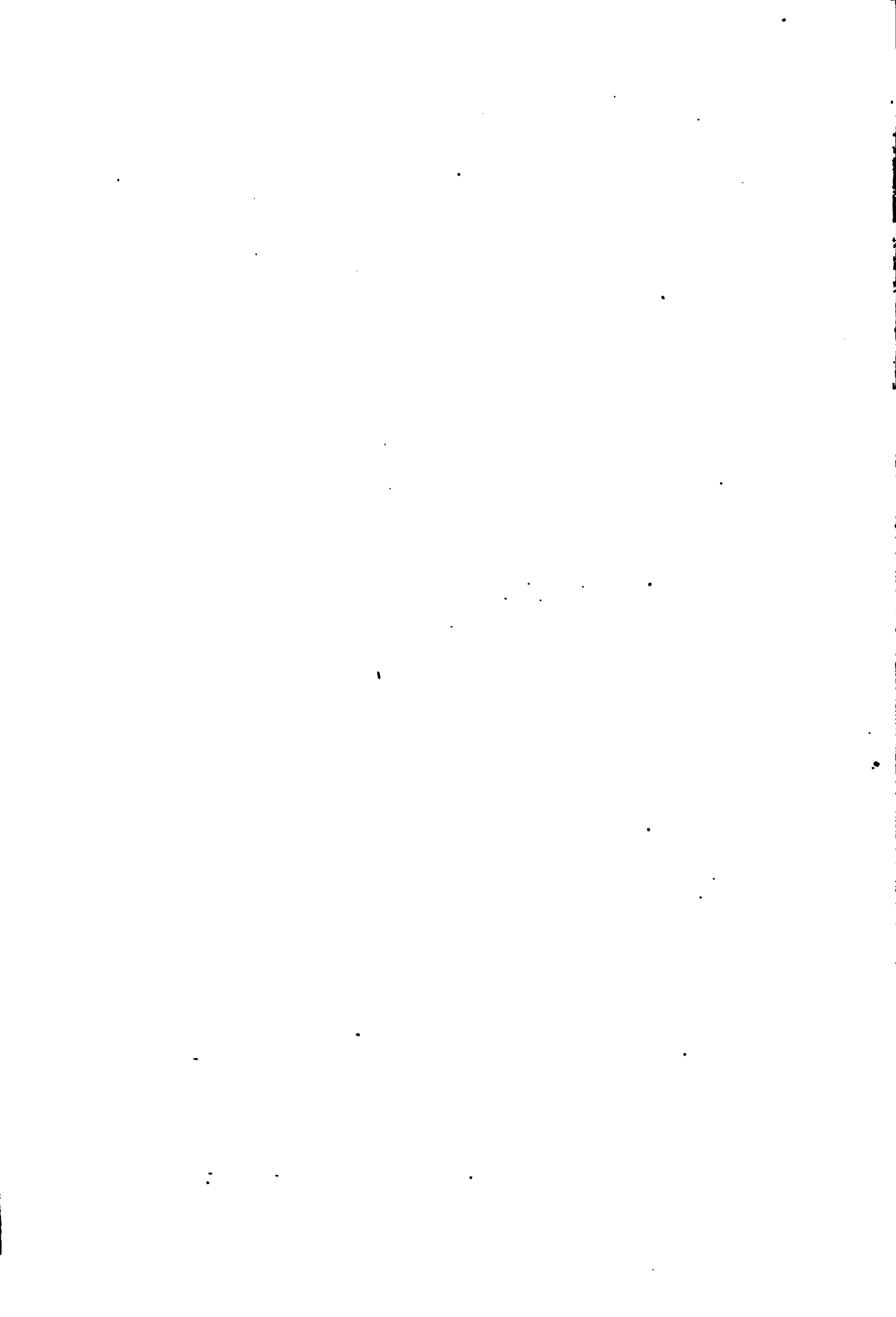
Hermann Kopp und **Heinrich Will.**

Für 1860.

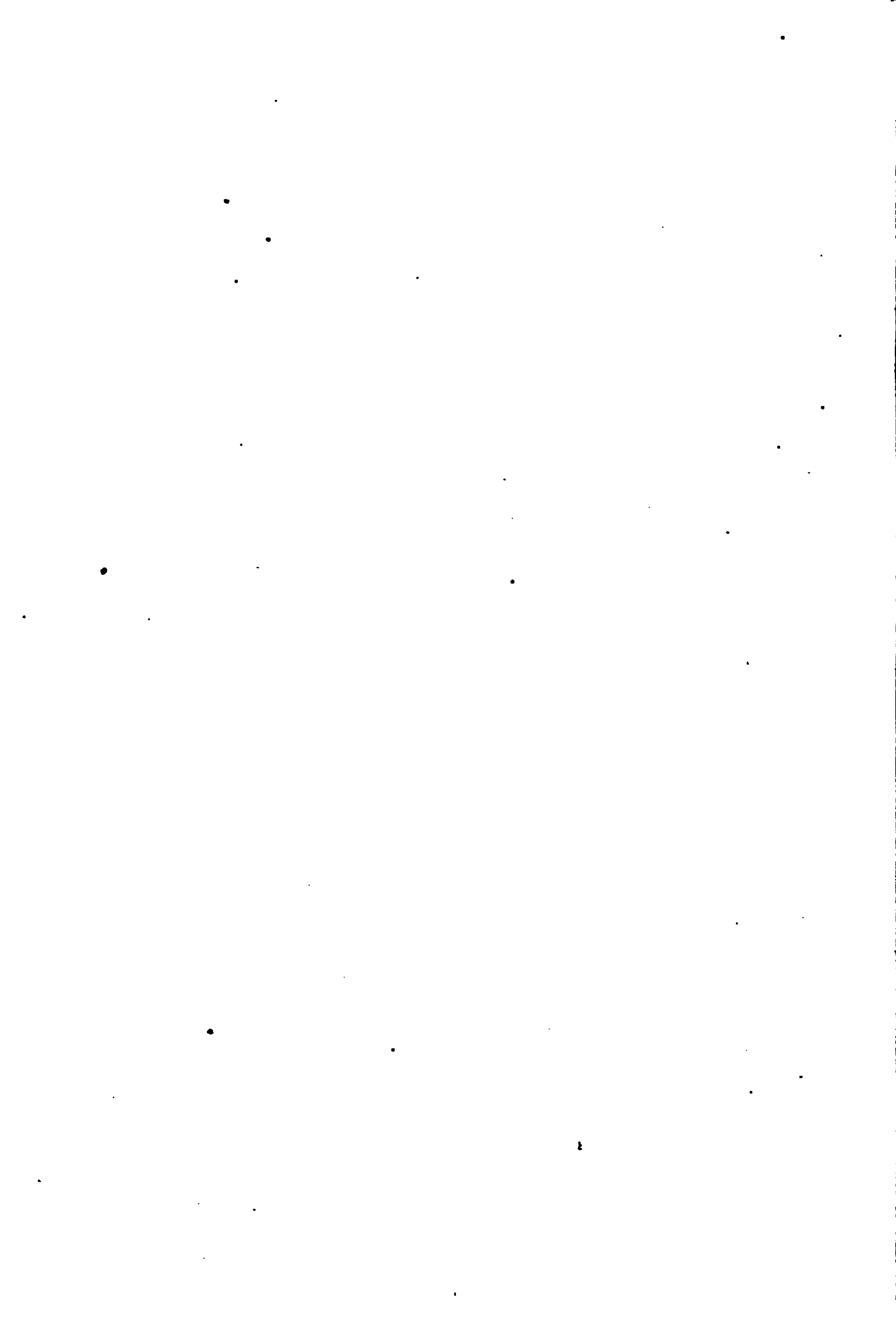
Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1861.



Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften hat Prof. Kopp, aufser der Zusammenstellung der Litteratur für das Ganze und der Redaction desselben, den Bericht bezüglich der allgemeinen und physikalischen Chemie, der unorganischen Chemie, des Allgemeinen über organische Chemie, dann die Theile über Alkohole und dahin Gehöriges, über flüchtige Oele, Kohlenwasserstoffe, Campher, Harze, über Farbstoffe, über Holzfaser, Stärkmehl, Gummi, Zuckerarten, über Pflanzenchemie und eigenthümliche Pflanzenstoffe, über Spectral-Analyse, ferner den Bericht bezüglich der technischen Chemie, der Mineralogie und der chemischen Geologie bearbeitet; Prof. Will die Theile über Cyanverbindungen, über organische Säuren und dahin Gehöriges, über organische Basen, über nähere Bestandtheile des Thierkörpers und Thierchemie, sowie den Bericht bezüglich der analytischen Chemie.

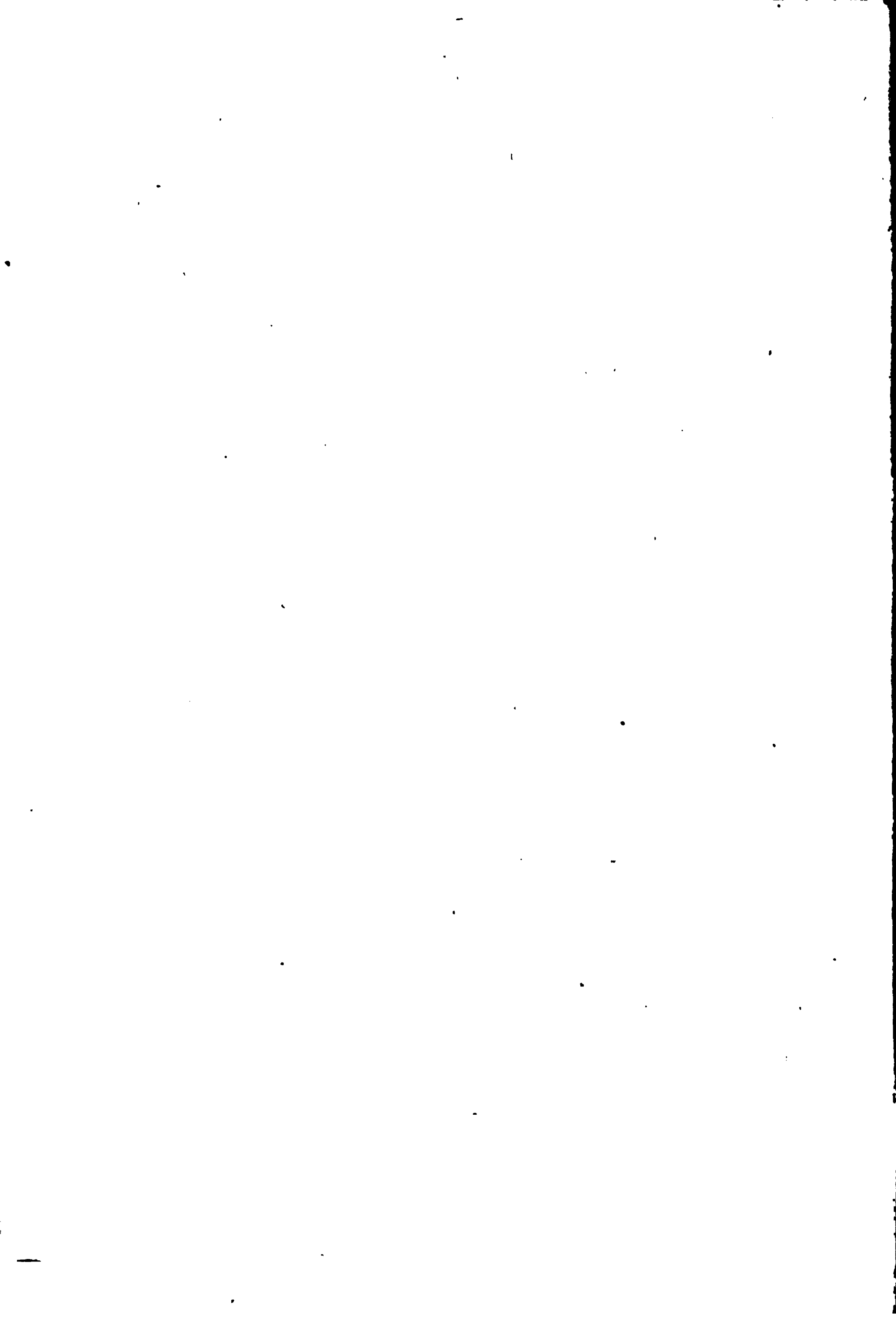


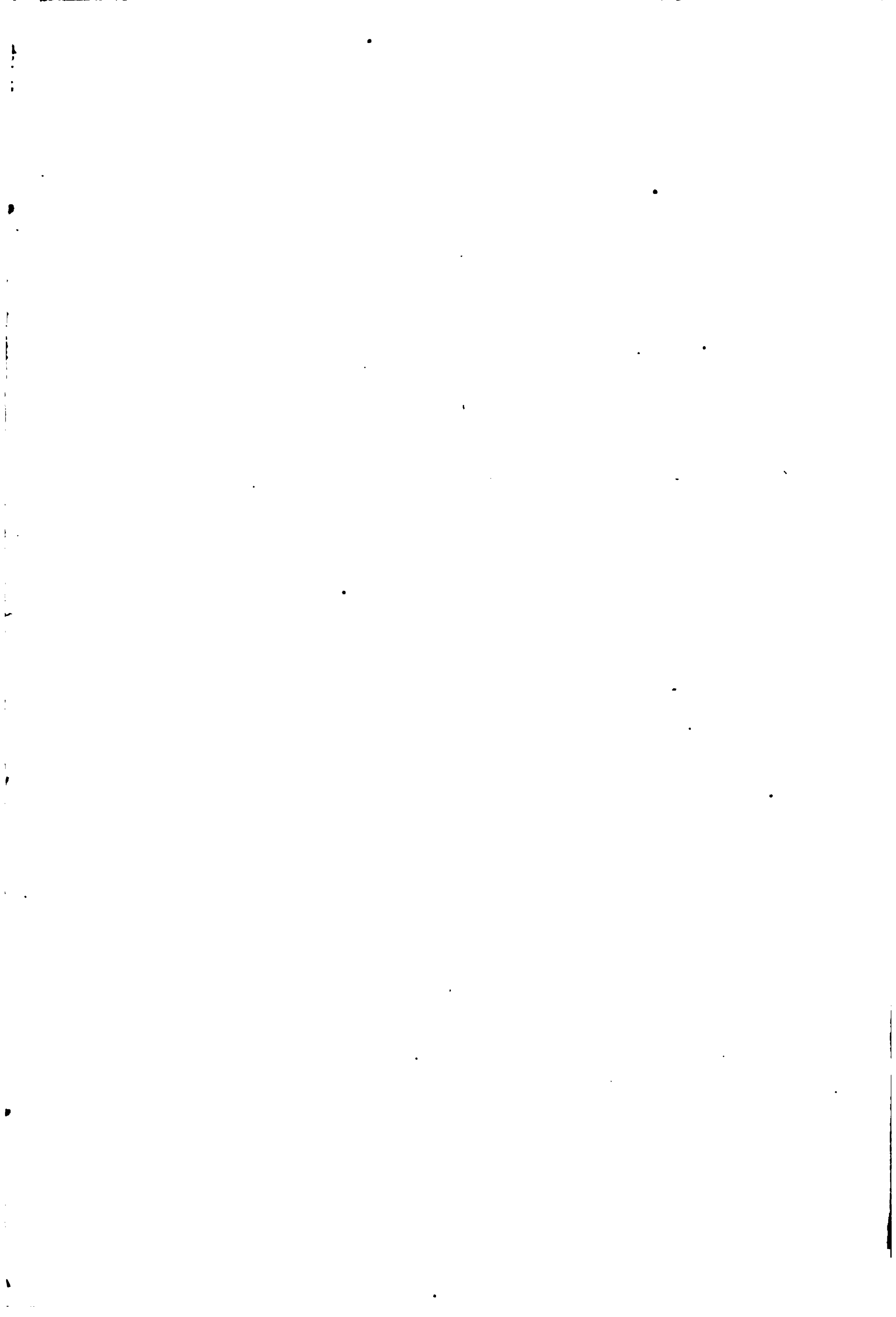
Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Unorganische Chemie.

Organische Chemie.





Chemische Geologie.

Den in diesem Jahresberichte gebrauchten Formeln liegen folgende Zeichen und Gewichte zu Grund:

Aluminium	Al=13,7	Kalium	K=39,1	Selen	Se=39,7
Antimon	Sb=120,3	Kobalt	Co=29,5	Silber	Ag=108
Arsen	As=75	Kohlenstoff	C=6	Silicium	Si=14[3] Si=21[4]
Baryum	Ba=68,5	Kupfer	Cu=31,7	Stickstoff	N=14
Beryllium	Be=4,7[1] Be=7,0[2]	Lanthan	La=46,4	Strontium	Sr=43,8
Blei	Pb=103,5	Lithium	Li=7	Tantal	Ta=68,8[5]
Bor	B=10,9	Magnesium	Mg=12	Tellur	Te=64
Brom	Br=80	Mangan	Mn=27,5	Terbium	Tb
Cadmium	Cd=56	Molybdän	Mo=48	Thorium	Th=59,6[6]
Cäsium	Cs=123,4	Natrium	Na=23	Titan	Ti=25
Calcium	Ca=20	Nickel	Ni=29,5	Uran	U=60
Cerium	Ce=46	Niobium	Nb=48,8	Vanadium	V=68,6
Chlor	Cl=35,5	Norium	No	Wasserstoff	H=1
Chrom	Cr=26,7	Osmium	Os=99,6	Wismuth	Bi=210
Dianium	Di	Palladium	Pd=53,3	Wolfram	W=92
Didym	D=48	Phosphor	P=31	Yttrium	Y
Eisen	Fe=28	Platin	Pt=98,7	Zink	Zn=32,6
Erbium	E	Quecksilber	Hg=100	Zinn	Sn=59
Fluor	Fl=19	Rhodium	Rh=52,2	Zirkonium	Zr=22,4[7] Zr=33,6[8] Zr=44,8[9]
Gold	Au=197	Rubidium	Rb=85,4		
Jod	J=127	Ruthenium	Ru=52,2		
Iridium	Ir=99	Sauerstoff	O=8		
		Schwefel	S=16		

[1]) Wenn Beryllerde = BeO. — [2]) Wenn Beryllerde = Be_2O_3. — [3]) Wenn Kieselsäure = SiO_2. — [4]) Wenn Kieselsäure = SiO_3. — [5]) Wenn Tantalsäure = TaO_2. — [6]) Wenn Thorerde = ThO. — [7]) Wenn Zirkonerde = ZrO. — [8]) Wenn Zirkonerde = Zr_2O_3. — [9]) Wenn Zirkonerde = ZrO_2.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Ann. Ch. Pharm.	bedeutet :	Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von Wöhler, Liebig u. Kopp. — Leipzig u. Heidelberg.
Ann. ch. phys.	„	Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Pelouze, Boussingault, Regnault et Senarmont. — Paris.
Ann. min.	„	Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.
Arch. Pharm.	„	Archiv der Pharmacie, herausgegeben von Bley. — Hannover.
Berl. Acad. Ber.	„	Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.
Bull. géol.	„	Bulletin de la société géologique de France. — Paris.
Bull. soc. chim.	„	Bulletin de la société chimique de Paris.
Chem. Centr.	„	Chemisches Centralblatt, redigirt von Knop. — Leipzig.
Chem. News	„	Chemical News, edited by Crookes. — London.
Chem. Soc. Qu. J.	„	The Quarterly Journal of the Chemical Society of London. — London.
Cimento	„	Il nuovo Cimento, compilato da Matteucci e Piria. — Torino e Pisa.
Compt. rend.	„	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.
Dingl. pol. J.	„	Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler. — Stuttgart.
Jahrb. Min.	„	Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie, Geologie und Petrefactenkunde, herausgegeben von Leonhard u. Bronn. — Stuttgart.
Instit.	„	L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.
J. chim. méd.	„	Journal de chimie médicale, dirigé par Chevallier. — Paris.
J. pharm.	„	Journal de pharmacie et de chimie, par Boullay, Bussy, Henry, Boudet, Cap, Boutron-Charlard, Fremy, Guibourt, Buignet, Gobley, Soubeiran et Poggiale. — Paris.
J. pr. Chem.	„	Journal für practische Chemie, herausgegeben von Erdmann u. Werther. — Leipzig.

Lond. R. Soc. Proc. bedeutet : Proceedings of the Royal Society of London.

N. Arch. ph. nat. „ . Archives des sciences physiques et naturelles; nouvelle période. — Genève.

N. Jahrb. Pharm. „ Neues Jahrbuch für Pharmacie, redigirt von Walz u. Winckler. — Speyer.

N. Petersb. Acad. Bull. „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Pétersbourg.

N. Repert. Pharm. „ Neues Repertorium für Pharmacie, herausgegeben von Buchner. — München.

Pharm. J. Trans. „ Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.

Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by Brewster, Kane, Francis and Tyndall. — London.

Phil. Trans. „ Philosophical Transactions of the Royal Society of London. — London.

Pogg. Ann. „ Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von Poggendorff. — Leipzig.

Rep. Br. Assoc. „ Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.

Rép. chim. appliquée „ Répertoire de chimie appliquée, rédigé par Barreswil. — Paris.

Rép. chim. pure „ Répertoire de chimie pure, rédigé par Wurtz. — Paris.

Scheik. Onderz. „ Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, uitgegeven door G. J. Mulder. — Rotterdam.

Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. bedeutet : Schmidt's Jahrbücher der gesammten Medicin, redigirt von Richter u. Winter. — Leipzig.

Sill. Am. J. bedeutet : The American Journal of Science and Arts, conducted by Silliman, Silliman jr. and Dana. — Newhaven.

Vierteljahrsschr. pr. Pharm. bedeutet : Vierteljahrsschr. für practische Pharmacie, herausgegeben von Wittstein. — München.

Wien. Acad. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.

Zeitschr. Chem. Pharm. bedeutet : Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, herausgegeben von Erlenmeyer und Lewinstein. — Erlangen.

Zeitschr. f. d. ges. Naturw. bedeutet : Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften, redigirt von Giebel u. Heintz. — Berlin.

Zeitschr. Pharm. bedeutet : Zeitschrift für Pharmacie, herausgegeben von Hirzel. — Leipzig.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Atomgewichte der Elemente.

Stas (1) hat die Resultate langjähriger mühesamer Untersuchungen über die Atomgewichte s. g. chemischer Elemente theilweise veröffentlicht. Die Untersuchungen hatten zum Zwecke namentlich die Prüfung, ob die Atomgewichte der Elemente wirklich Multipla nach ganzen Zahlen von einer und derselben Gewichtseinheit (dem Atomgewicht des Wasserstoffs, oder der Hälfte oder dem Viertel desselben) seien; die jetzt vorliegende Mittheilung enthält Versuche zur Bestimmung, in welchem Verhältniſs die Atomgewichte des Stickstoffs, Chlors, Schwefels, Kaliums, Natriums, Blei's und Silbers unter sich und zu dem des Sauerstoffs stehen. Wir müssen hinsichtlich der Einzelnheiten, die Stas bezüglich der Wägungen, der bei den Versuchen gebrauchten Gefäſse, der Reindarstellung der zu den Versuchen verwendeten Substanzen und Agentien darlegt, auf die Abhandlung selbst verweisen (nur weniges Einzelne kann in dem speciellen Theile dieses Berichtes

(1) Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques (Extrait des Bull. de l'Acad. r. de Belgique [2] X, no. 8), Bruxelles 1860; J. pr. Chem. LXXXII, 65; gekürzt Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 673; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. Suppl. I, 62; Anzeige der Resultate N. Arch. ph. nat. IX, 97; Instit. 1861, 88; Rép. chim. pure III, 161.

Atomgewichte der Elemente.

noch angeführt werden); wir heben nur hervor, dafs zu den Bestimmungen stets — um constantere Fehlerquellen, die sich aus Unreinheit der Substanzen ableiten, zu vermeiden — Substanzen verwendet wurden, die in verschiedener Weise gereinigt oder erhalten waren, und dafs alle Gewichtsangaben für den leeren Raum geltende sind. Stas vergleicht — zur Prüfung der Hypothese, ob die Atomgewichte der nachstehenden Elemente Multipla von 0,5 seien und speciell ob Cl = 35,5, S = 16, N = 14, Ag = 108, K = 39, Na = 23 und Pb = 103,5 gesetzt werden könne — die gemäfs diesen Atomgewichtsannahmen sich berechnenden Mengenverhältnisse (im Folgenden als *ber.* gegeben) mit den durch seine Versuche festgestellten (auch bezüglich der Einzelnheiten der Versuche, und welche minutiösen Correctionen nicht versäumt und wie sie ausgeführt wurden, müssen wir auf die Abhandlung verweisen). In sieben Versuchen, wo Silber entweder durch Verbrennung in Chlorgas zu Chlorsilber umgewandelt würde, oder die salpeters. Lösung mittelst Chlorwasserstoff oder Chlorammonium gefällt und das durch Eindampfen der ganzen Flüssigkeit oder durch Auswaschen erhaltene Chlorsilber erst in Chlorwasserstoffgas und dann in trockner Luft geschmolzen wurde, gaben 100 Silber 132,841 - 132,849, im Mittel (i. M.) 132,8445 Chlorsilber (*ber.* 132,870). Sieben Versuche, wo Silber in Salpetersäure gelöst, die Lösung eingedunstet und der Rückstand bis zur Erlangung constanten Gewichtes im Schmelzen erhalten wurde, gaben für 100 Silber 157,463 - 157,481, i. M. 157,472 salpeters. Silber (*ber.* 157,404). Fünf Versuche, wo Silber durch Erhitzen in reinem Schwefeldampf oder reinem Schwefelwasserstoffgas und Verjagen des überschüssigen Schwefels in einem Strome von reiner trockener Kohlensäure zu Schwefelsilber umgewandelt wurde, ergaben für 100 Silber 114,849 - 114,854, i. M. 114,8522 Schwefelsilber (*ber.* 114,814). 100 Th. Silber brauchen zur Ausfällung aus ihrer Lösung nach neunzehn Versuchen 69,099-69,107,

Atomgewichte der Elemente.

i. M. 69,103 Chlorkalium (*ber.* 68,981), nach zehn Versuchen 54,206-54,209, i. M. 54,2078 Chlornatrium (*ber.* 54,166), nach zehn Versuchen 49,588-49,600, i. M. 49,5944 Chlorammonium (*ber.* 49,537). 100 Th. salpeters. Silber brauchen zur vollständigen Zersetzung nach 10 Versuchen 43,864-43,885, i. M. 43,876 Chlorkalium (*ber.* 43,823), nach vier Versuchen 31,486-31,490, i. M. 31,488 Chlorammonium (*ber.* 31,470). 100 Th. reines Blei gaben nach zehn Versuchen 159,959-159,982, i. M. 159,969 salpeters. Blei (*ber.* 159,903); 100 Th. Blei gaben, vorher zu salpeters. Blei umgewandelt, nach sechs Versuchen 146,419-146,443, i. M. 146,4275 schwefels. Blei (*ber.* 146,376). 100 Th. chlors. Kali (1) gaben bei dem Zersetzen durch Erhitzen in fünf Versuchen 60,838-60,847, i. M. 60,843, bei dem Zersetzen durch Salzsäure in drei Versuchen 60,844-60,853, i. M. 60,849 Chlorkalium (*ber.* 60,816). 100 Th. schwefels. Silber (2) gaben bei der Reduction mittelst Wasserstoff in sechs Versuchen 69,197 bis 69,209, i. M. 69,203 Silber (*ber.* 69,230). Stas betrachtet diese Vergleichung als entscheidend beweisend dafür, dafs die Atomgewichte der hier betrachteten Elemente *nicht* die oben angenommenen und *nicht* genau Multipla von 0,5 seien, sofern die Abweichungen zwischen den berechneten und den gefundenen Zahlen 2- bis 14mal so grofs sind als die äufsersten Abweichungen der bei den Versuchen erhaltenen Zahlen unter sich; er hebt noch hervor, wie einzelne seiner Resultate in früher von Marignac erhaltenen genaue Bestätigung finden und sich keine Fehlerquelle als Ursache jener Abweichungen zwischen den Versuchen und der Rechnung wahrscheinlich

(1) Dieses Salz läfst sich nach Stas ohne Sauerstoffverlust schmelzen und im Schmelzen erhalten. — (2) Das schwefels. Silber läfst sich nach Stas, wenn auch erst bei Dunkelrothglühhitze, ohne merklichen Gewichtsverlust schmelzen, wenn die Operation bei Abschlufs der organischen Staubtheilchen der Luft und in Platin vorgenommen wird; Glas wird durch schmelzendes schwefels. Silber angegriffen.

Atomgewichte der Elemente.

machen läſst. Er betrachtet die Ansicht, daſs die Atomgewichte der unzerlegbaren Körper Multipla nach ganzen Zahlen von derselben Einheit seien, einfach als eine Täuschung. — Aus seinen Versuchen berechnet Stas schlieſslich noch, O = 8 gesetzt, Cl = 35,46, K = 39,13, Na = 23,05, NH_4 = 18,06, N aus der Synthese des salpeters. Silbers = 14,041, S = 16,037, Pb aus der Synthese des schwefels. Blei's = 103,453 und aus der des salpeters. Blei's = 103,460. Er wirft endlich, da die Differenz der für NH_4 und N gefundenen Atomgewichte = 4,02 und nicht genau = 4 ist, die Frage auf, ob das Atomgewicht des Wasserstoffs wirklich genau = $^1/_8$ von dem des Sauerstoffs sei, und kündigt an, daſs er zur Entscheidung dieser Frage neue Versuche über die Zusammensetzung des Wassers ausführen werde.

Marignac (1) erinnert an die von ihm selbst ausgeführten, mit Stas Resultaten nahe übereinstimmenden Atomgewichtsbestimmungen, und erörtert die Unwahrscheinlichkeit, daſs spätere Versuche eine gröſsere Uebereinstimmung mit der Annahme, die Atomgewichte der oben genannten Elemente seien Multipla von 0,5, ergeben möchten. Doch nimmt er Anstand, diese Annahme für die genannten Elemente, und die Annahme überhaupt, daſs die Atomgewichte der unzerlegbaren Körper Multipla nach ganzen Zahlen von einer und derselben Gewichtseinheit seien, geradezu für eine Täuschung zu erklären. Er hält es für wünschenswerth, daſs die Atomgewichtsbestimmungen noch in genauster Weise, aber für jedes Element nach ganz verschiedenen und von einander unabhängigen Verfahren, wiederholt ausgeführt werden; er giebt zu bedenken, ob nicht Verbindungen von constanter Zusammensetzung einen normalen kleinen Ueberschuſs eines Bestandtheils enthalten können, und erinnert an das Verhalten des Schwefelsäurehydrats (2). Er hält die erwähnten An-

(1) N. Arch. ph. nat. IX, 101; Instit. 1861, 42; Rép. chim. pure III, 171. — (2) Jahresber. f. 1853, 324 f.

Atomgewichte der Elemente.

nahmen nicht für erwiesene Täuschungen, sondern — gerade in Anbetracht, wie die Resultate der Versuche mit ihnen nahe übereinstimmen — für Gesetze, welche wie viele andere Naturgesetze in Wirklichkeit nicht absolut sondern nur annähernd gelten, und erinnert schliefslich in Beziehung auf die theoretische Bedeutung jener Annahmen (die Möglichkeit, dafs alle s. g. chemischen Elemente aus einer und derselben Urmaterie bestehen), dafs ja die Gewichtseinheit, von welcher die Atomgewichte Multipla nach ganzen Zahlen sein sollen, beliebig klein angenommen werden kann.

M. C. Lea hat Betrachtungen über die numerischen Regelmäfsigkeiten in den Atomgewichten der Elemente veröffentlicht. In einer ersten Abhandlung (1) bespricht er hauptsächlich, dafs die Atomgewichte der Elemente, auf H = 1 bezogen, häufig Beziehungen zeigen, in deren Ausdruck die Zahl 44 oder 45 wiederkehrt. So als Differenzzahl in der arithmetischen Reihe 120 (Sb), 75 (As), 31 (P), — 14 (N), — 104 (Pb) u. s. w., oder in der Reihe 100 (Hg), 56 (Sn), 12 (Mg), — 32 (Zn); wie man den Begriff eines negativen Atomgewichtes aufzufassen habe, ist allerdings nicht erörtert. Oder als Summenzahl, oder als die Hälfte der Summenzahl, oder als Differenzzahl, z. B. für Cu + Mg, Zn + Mg, U + Fe, Cd + Zn, Cd — Mg, Pb — U. Lea erörtert das bedeutsame Auftreten der Zahl 44 o. 45 noch für eine grofse Anzahl solcher und ähnlicher Fälle, und sucht zu zeigen, dafs die Gruppen von Elementen, für deren Glieder besagte Zahl in ähnlicher Weise auftrete, auch Gruppen chemisch vergleichbarer oder analoger Elemente seien. — Im Gegensatz zu diesen Darlegungen, welche die Regelmäfsigkeiten in den arithmetischen Verhältnissen der Atomgewichte der

(1) Sill. Am. J. [2] XXIX, 98; in ausführlicherem Ausz. Chem. Centr. 1860, 889; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 363; in kürzerem Ausz. Chem. News I, 169; Rép. chim. pure II, 194.

Elemente betreffen, behandelt Lea in einem zweiten Aufsatz (1) die Regelmäfsigkeiten in den geometrischen Verhältnissen dieser Atomgewichte. So z. B. findet er das Verhältnifs zwischen den Atomgewichten zweier Elemente oft gleich grofs; z. B. O = 4/7 N, K = 4/7 Ba, Mg = 4/7 Ca, Sn = 4/7 Hg u. s. w., oder C = 3/7 N, O = 3/7 Fl, Mg = 3/7 Fe, Zn = 3/7 As u. s. w. Er bespricht ferner noch eine Menge s. g. einfacher Beziehungen, die sich zwischen den Atomgewichten von Jod, Brom, Chlor und Fluor aufstellen lassen, und weitere s. g. Regelmäfsigkeiten in den Atomgewichten, bezüglich deren wir nur auf die Abhandlung selbst verweisen können.

Beziehungen zwischen Atomgewicht und Capillaritätserscheinungen.

Mendelejef (2) hat Untersuchungen über die Molecularcohäsion einiger Flüssigkeiten veröffentlicht. Von dem Ausdruck für die Cohäsion der Flüssigkeiten $2F = a^2s$, wo s das spec. Gew. und a^2 den von der Natur der Flüssigkeit und der Temperatur abhängigen Capillaritäts-Coëfficient (3) bezeichnet, ausgehend, setzt er die Molecularcohäsion $C = P \times 2F$, wo P das Moleculargewicht bedeutet. Wir können hier, bezüglich der von ihm für die Capillaritäts-Coëfficienten gefundenen Werthe und der Einzelnheiten überhaupt auf die Abhandlung verweisend (4), nur folgende

(1) Sill. Am. J. [2] XXIX, 349; im Ausz. Chem. News II, 110, 134; Chem. Centr. 1860, 756. Vgl. die Bemerkungen Chem. News II, 182. Lea's Bemerkungen über Beziehungen zwischen den von ihm gefundenen numerischen Regelmäfsigkeiten in den Atomgewichten einzelner Elemente und den von Tschermak (Jahresber. f. 1859, 23) gefundenen Resultaten über die in je 1 chem. Atomgewicht verschiedenen Elemente enthaltenen Anzahlen s. g. physikalischer Atome vergl. Sill. Am. J. [2] XXX, 399; Chem. News III, 97. — (2) Compt. rend. L, 52; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 49; Chem. Centr. 1860, 177; im Ausz. Rép. chim. pure II, 109. — (3) welcher zu der Höhe h^{mm}, zu welcher der unterste Punkt des Meniscus in einer Capillarröhre vom Radius r^{mm} gehoben ist, in der Beziehung steht: $h = \frac{3a^4}{3a^2r + r^3}$ (vgl. Desains in Ann. ch. phys. [3] LI, 385). — (4) Wir nehmen hier

Beziehungen zwischen Atomgewicht und Capillaritätserscheinungen.

von ihm gezogene allgemeinere Schlufsfolgerungen hervorheben: 1) die Molecularcohäsion wächst bei homologen Substanzen proportional der Zunahme des Moleculargewichts; 2) die metameren Substanzen zeigen nahezu dieselbe Molecularcohäsion; 3) die Zahl, welche die Molecularcohäsion einer Verbindung ausdrückt, ist nicht gleich der Summe der Molecularcohäsionen der Elemente, weil z. B. die Zunahme des Kohlenstoffs bald eine Erhöhung, bald eine Erniedrigung der fraglichen Zahl herbeiführt. — In einer zweiten Abhandlung über diesen Gegenstand (1) erörtert Mendelejef, dafs die Gröfse, um welche die Molecularcohäsion für ein Gröfserwerden des Moleculargewichts um C_2H_2 wächst, in verschiedenen homologen Reihen verschieden sein kann; ferner, dafs die Lebhaftigkeit einer chemischen Reaction damit im Zusammenhange zu

Mendelejef's Bestimmungen des spec. Gewichts auf, für 15° geltend und auf das des Wassers bei 4° als Einheit bezogen:

Methylalkohol	0,8065	Butters. Aethyl	0,8894	Cuminol . . .	0,9751
Aethylalkohol	0,7958	Ameisens. Amyl	0,8809	Wasserfr. Essigs.	1,0793
Amylalkohol .	0,8142	Essigs. Amyl .	0,8762	Milchsäure **)	1,2485
Glycerin *) . .	1,2636	Butters. Amyl	0,8683	Salicylige Säure	1,1725
Essigsäure . .	1,0607	Valerians. Amyl	0,8596	Salicyls. Methyl†)	1,1845
Buttersäure .	0,9673	Oxals. Aethyl .	1,0824	Cymol . . .	0,8660
Valeriansäure	0,9558	Benzoylwasserstoff . . .	1,0504		
Essigs. Aethyl	0,8981				

*) möglichst entwässert, $C_6H_8O_6$. — **) desgleichen, $C_6H_6O_6$. — †) Saures, $C_{16}H_8O_6$.

(1) Compt. rend. LI, 97; aus Socoloff u. Engelhardt's Journ. f. Chemie IV, 65 in Rép. chim. pure III, 33; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 481; Chem. Centr. 1860, 731, im Ausz. Instit. 1860, 262. Die hier neu mitgetheilten Bestimmungen des spec. Gewichts (für die beigesetzten Temperaturen) sind:

Benzol	0,8841	(15°)	Bromäthyl	1,4189	(15°)	Benzoës. Methyl	1,0921	(12°,8)
Toluol	0,8564	(15°)	Jodäthyl	1,9809	(15°)	Benzoës. Aethyl	1,0517	(14°,1)
Xylol	0,8309	(15°)	Chloramyl	0,8744	(15°,3)	Chlorbenzoyl	1,2179	(13°,8)
Amylen	0,6517	(16°,5)	Bromamyl	1,2059	(15°,7)	Kiesels. Aethyl *)	0,9330	(22°,5)
Ceten	0,7893	(15°,2)	Jodamyl	1,5087	(15°,8)	Phosphoroxychlorid	1,6620	(19°,5)
Aceton	0,8008	(15°)	Chlorsilicium	1,4928	(15°)	Aethylamyläther	0,8086	(14°,7)

*) $3\,C_4H_5O, SiO_3$.

stehen scheine, wieviel mal gröfser die Summe der Molecularcohäsionen der Reactionsproducte als die Summe der Molecularcohäsionen der zur gegenseitigen Einwirkung gebrachten Substanzen ist; letzlich durch Vergleichung der Molecularcohäsion und der latenten Dampfwärme für verschiedene Flüssigkeiten bei den Siedepunkten derselben, dafs dem Kleinersein der Molecularcohäsion auch ein Kleinersein der latenten Dampfwärme entspreche.

Beziehungen des Atomgewichtes zur Ausdehnung und Elasticität.

Ueber gesetzmäfsige Beziehungen des Elasticitätsmoduls und des Ausdehnungscoëfficienten zum Atomgewicht bei Metallen hat H. Vogel (1) Untersuchungen veröffentlicht, auf welche wir hier nur hinweisen können.

Krystallbildung.

Frankenheim (2) hat Untersuchungen über das Entstehen und das Wachsen der Krystalle, nach mikroscopischen Beobachtungen, veröffentlicht. Wir können von der umfangreichen, an vielen einzelnen Beobachtungen reichen Abhandlung nur den Inhalt im Allgemeinen andeuten und einige allgemeinere Schlufsfolgerungen hervorheben. Frankenheim spricht sich wiederholt dagegen aus, dafs bei der Krystallbildung andere Kräfte, als in unmerklicher Entfernung wirkende, anzunehmen seien. Er erörtert weiter die Phänomene der Ueberschmelzung (des Flüssigbleibens unter dem Schmelzpunkt) und der Uebersättigung, und den Zustand der Halbflüssigkeit. Er theilt seine Beobachtungen mit bezüglich des Wachsens und Ergänzens von Krystallen, und spricht sich namentlich dagegen aus, dafs das Wachsen eines Krystalls an einer verstümmelten Stelle auf etwas mit der Reproduction bei organischen Körpern Vergleichbarem beruhe, und über die Täu-

(1) Pogg. Ann. CXI, 229. — (2) Daselbst CXI, 1.

Krystallbildung.

schungen, dafs an solchen Stellen treppenförmig auftretende kleine parallele Krystallflächen für Eine wahre secundäre Fläche gehalten werden können. Es folgen Mittheilungen über das Schwinden der Krystalle bei dem Auflösen oder Verdampfen und über das Verwittern derselben, über Zwillingsbildungen (die oft schon für den Moment der ersten Entstehung der Krystalle anzunehmen sind) und Krystall-Complexe; dann über Störungen in der Textur. Es werden weiter erörtert die Einflüsse, welche ein Krystall auf das Krystallisiren eines isomorphen Körpers ausübt (hier wird auch an Frankenheim's frühere Beobachtung erinnert, dafs bei dem Krystallisiren von salpeters. Natron auf einer frischen Kalkspath-Spaltungsfläche sich eine Orientirung der Kanten der Rhomboëder des salpeters. Natrons nach den Kanten des Kalkspathrhomboëders zeigte, und besprochen, dafs in s. g. gemischten Krystallen isomorpher Substanzen nicht eine Vertretung entfernterer Bestandtheile $\left[\begin{matrix} CaO \\ MgO \end{matrix}\right\}, CO_2]$ sondern ein Gemengtsein der Substanzen selbst [von CaO, CO_2 und MgO, CO_2 z. B.] anzunehmen sei), die Verbindungen heterogener Krystalle (namentlich das Orientirungsvermögen, welches z. B. ein frisch gespaltenes Glimmerblättchen auf die Krystalle ausübt, die an ihm aus einer verdunstenden Salzlösung sich bilden, und dasjenige, welches aus gemischten Lösungen gleichzeitig sich bildende Krystalle verschiedener Salze aufeinander ausüben), ferner das Anlegen von Krystallen an nicht krystallisirte Körper und die Beimischungen in Krystallen. Wir müssen bezüglich dieser Erörterungen wie auch der von Frankenheim gegebenen Schlufsbetrachtungen über die Ausbildung der Krystalle (wo er nochmals bestreitet, dafs die Verstümmelung eines Krystalls bei nachherigem Wachsen desselben die Entstehung anderer Flächen, als ohne dies in der krystallisirenden Flüssigkeit sich bilden würden, bewirke, und ferner die Behauptung zurückweist, dafs jeder Körper im Moment seiner Ent-

Krystallbildung.

stehung in der Grundform krystallisire) auf die Abhandlung selbst verweisen.

Eine geschichtliche Betrachtung der Erkenntnifs, dafs isomorphe Substanzen zusammenkrystallisiren können, namentlich dafs im Eisenvitriol Eisen durch Kupfer ersetzt sein kann, hat E. Wohlwill (1) gegeben.

C. v. Hauer hat über Krystalle, welche aus übereinandergewachsenen Schichten isomorpher Salze bestehen, Mittheilungen gemacht. In einer ersten Abhandlung über die schwefels. Doppelsalze der Magnesiumgruppe (2), wo er seine Versuche, Krystalle solcher Salze in Lösungen leichter-löslicher isomorpher (auch an der Stelle der Schwefelsäure Selensäure oder Chromsäure enthaltender) Salze fortwachsen zu lassen, darlegt, schlägt er für solche, aus Schichten isomorpher Substanzen bestehende Krystalle die Bezeichnung *episomorphe* Krystalle vor. Weitere Versuche über die Hervorbringung solcher Krystalle mit den eben erwähnten schwefels. Doppelsalzen, mit Alaunen, mit Ferridcyankalium und Kobaltidcyankalium, ferner über die Erzeugung von Krystallflächen und Form-Combinationen auf künstlichem Wege (durch Abänderung der ursprünglichen Krystallform mittelst Feilen oder Schleifen und Einlegen des Krystalls in eine gesättigte Lösung seiner eigenen oder einer isomorphen Substanz, wo an der Stelle der künstlich hergestellten Flächen wahre Krystallflächen sich ausbilden), hat Hauer in einer späteren Abhandlung über Krystallbildung (3) mitgetheilt.

(1) Ueber isomorphe Mischungen der selens. Salze (Dissertation, Göttingen 1860), 25; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXIV, 180. — (2) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 442; J. pr. Chem. LXXX, 224; Chem. Centr. 1860, 419; zusammen mit Resultaten der folgenden Untersuchung auch Instit. 1860, 103. — (3) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 611; Chem. Centr. 1860, 465. Weiteres über die Erzeugung von Krystallflächen und Combinationen auf künstlichem Wege, namentlich nach Versuchen mit Alaun, in Wien. Acad. Ber. XL, 539 u. 589; im Ausz. Rép. chim. pure II, 388. Ferner über das ungleiche Wachsen der Krystalle: Wien. Acad. Ber. XL, 604.

Seine Ansichten über die Ausheilung verstümmelter oder im Wachsen behindert gewesener Krystalle hat F. Scharff (1) veröffentlicht und namentlich hierhergehörige Beobachtungen an Quarzen von verschiedenen Fundorten mitgetheilt.

Krystallographie.

Scharff (2) hat ferner einen in die Geschichte der Mineralogie und Krystallographie einschlägigen Aufsatz: „Werner und R. Delisle in Zusammenstellung mit Hauy", namentlich mit Beachtung der Ansichten über die Entstehung und Structur der Krystalle, veröffentlicht.

Breithaupt (3) hat eine vorläufige Nachricht über die dreizehn Krystallisations-Systeme des Mineralreichs und deren optisches Verhalten gegeben. Bekanntlich hatte Breithaupt an einigen quadratisch und hexagonal krystallisirenden Mineralien die Neigung verschiedener, derselben Pyramide oder demselben Rhomboëder zuzurechnender Flächen gegen die Basis etwas verschieden gefunden; Jenzsch's Wahrnehmung, daſs der Turmalin optisch zweiaxig sei (4), lieſs ihn gleiches Verhalten auch bei solchen Idokrasen und Apatiten, bei welchen sich jene Asymmetrie zeigt, vermuthen, und der Versuch bestätigte ihm und Jenzsch diese Vermuthung. Breithaupt erörtert noch das asymmetrische Auftreten gewöhnlich als krystallographisch-gleichartig betrachteter Flächen an verschiedenen Mineralien, und stellt dreizehn Krystallisations-Systeme auf, welche in vier Gruppen vertheilt folgende sind: *I.* Tesserale Systeme: *A* isometrisch-tesserales (ohne optische Axe; Spinell); *B* anisometrisch-tesserale (optisch-einaxig): *1)* tetragonisirt-tesserales (einige Granate), *2)* hexagonisirt-tesserales (Boracit, Eisenkies, Kobaltin). *II.* Tetragonale Systeme: *A* symmetrisch-tetragonales (op-

(1) Pogg. Ann. CIX, 529; im Ausz. Jahrb. Min. 1861, 84. — (2) Jahrb. Min. 1860, 415. — (3) Berg- und hüttenmännische Zeitung 1860, Nr. 10, 93; J. pr. Chem. LXXX, 1; Jahrb. Min. 1860, 341; Phil. Mag. [4] XX, 129. — (4) Jahresber. f. 1859, 801.

Krystallographie.

tisch-einaxig; Zirkon, Rutil); *B* asymmetrisch-tetragonale (optisch-zweiaxig): *1)* monasymmetrisch-tetragonales (Idokrase), *2)* diasymmetrisch-tetragonales (Anatas). *III.* Hexagonale Systeme : *A* symmetrisch-hexagonales (optisch-einaxig; Kalkspath, Quarz, Beryll); *B* asymmetrisch-hexagonale (optisch-zweiaxig) : *1)* monasymmetrisch-hexagonales (einige Apatite, Klinochlor, einige Turmaline), *2)* diasymmetrisch-hexagonales (einige Turmaline). *IV.* Heterogonale oder rhombische Systeme (optisch-zweiaxig) : *A* holoprismatische : *1)* symmetrisch-heterogonales (Anhydrit, Arragonit, Cymophan), *2)* monasymmetrisch-heterogonales (Eisenvitriol, Kupferlasur, Epidote, Pyroxene, Amphibole); *B* hemiprismatische : *1)* diasymmetrisch-heterogonales (Adular, Pegmatolith), *2)* triasymmetrisch-heterogonales (Periklin, Mikroklin, Tetartin, Axinit). — Haidinger (1) scheint zu bezweifeln, dafs diese dreizehn Krystallsysteme Annahme finden werden, und weist darauf hin, wie durch ungleichförmige Structur der Krystalle die Erscheinungen der sog. Lamellar-Polarisation bedingt sein und optisch-unwirksame Substanzen optisch-einaxig, optisch-einaxige optisch-zweiaxig erscheinen können.

Auf W. H. Miller's krystallographische Notizen (2) — namentlich über die Anwendung der stereographischen Projection der Kugel in der Krystallographie und über die Vortheile, welche die Angabe der Neigung der Normalen zweier Flächen vor der Angabe der Neigung der Flächen selbst bietet — können wir hier nur verweisen; ebenso auf V. v. Lang's (3) Abhandlung über das Gesetz der rationalen Verhältnisse der Tangenten tautozonaler Krystallkanten, und auf Niemtschik's (4) Abhandlung über die directe Construction der schiefaxigen Krystallgestalten aus den Kantenwinkeln.

(1) Verhandl. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1860, 63; Jahrb. Min. 1860, 347. — (2) Phil. Mag. [4] XIX, 325. — (3) Wien. Acad. Ber. XLI, 525. — (4) Daselbst, 585.

Von Scacchi's schon im Jahresber. f. 1855, 14 erwähnter auszugsweiser Mittheilung über das Vorkommen hemiëdrischer Formen an mehreren Krystallen ist eine deutsche Uebersetzung (1) erschienen; wir bemerken hier jetzt noch, daſs seine Angaben über das unvollzählige Auftreten gewisser Flächen sich namentlich auf salpeters. Baryt, salpeters. Silberoxyd, saures phosphors. Natron, Eisenchlorür, Ferridcyankalium, pyrophosphors. Natron, zweifach-oxals. Kali und sauren weins. Strontian beziehen.

Zusammenstellungen der vorliegenden Beobachtungen über die Krystallform, zugleich auch über andere physikalische Eigenschaften, haben gegeben für die chemisch-unzerlegbaren Körper A. Weiss (2), für die Sauerstoffsalze mit Einer Basis und Einer Säure A. Schrauf (3).

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

J. B. Cooke (4) hat darzulegen gesucht, daſs Krystallinischsein nicht nothwendig eine bestimmte Zusammensetzung anzeige und daſs die mögliche Schwankung in der Zusammensetzung einer Mineralspecies von dem Vicariren isomorpher Substanzen unabhängig sein könne. Er erinnert an seine früheren Untersuchungen über Verbindungen von Zink und Antimon (5), und daſs er Krystalle von der Form der Verbindung Zn_3Sb erhielt, in welchen der Zinkgehalt zwischen 43 und 64 pC., und Krystalle von der Form der Verbindung Zn_2Sb, in welchen der Zinkgehalt zwischen 35 und 21 pC. schwankte. Cooke glaubt, daſs ähnliche Schwankungen in der Zusammensetzung bei gleichbleibender Krystallform auch bei Mineralien vorkommen können, und erörtert in dieser Beziehung namentlich die für Antimonsilber, Silberglanz, Magnetkies, Grauspieſsglanzerz vorliegenden Analysen. Er schlägt vor, den

(1) Pogg. Ann. CIX, 365. — (2) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 856. — (3) Daselbst 877. — (4) Sill. Am. J. [2] XXX, 194; Phil. Mag. [4] XIX, 405; Chem. News I, 289, 302; II, 49; Pogg. Ann. CXII, 90; im Ausz. J. pr. Chem. LXXX, 411; J. pharm. [3] XXXVIII, 383; Rép. chim. pure III, 1. — (5) Jahresber. f. 1854, 359; f. 1855, 389.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform. Wechsel in dem Zusammensetzungsverhältnifs der Bestandtheile einer krystallisirten Verbindung ohne wesentliche Aenderung der Krystallform als *Allomerismus*, und wechselnd zusammengesetzte Varietäten desselben Minerals als allemere Variationen von der typischen Zusammensetzung zu bezeichnen.

C. v. Hauer (1) hat „über specifische Flächenbildung an isomorphen Krystallen" Mittheilungen gemacht, nämlich darüber, wie bei gewissen Gliedern einer Gruppe isomorpher Körper bestimmte Flächen vorherrschen, und bei anderen Gliedern wieder andere Flächen; so z. B. zeigen nach seiner Angabe unter den s. g. Doppelsalzen der Magnesiumgruppe, MeO, SO_3 + Alk, SO_3 + 6 HO (wo Alk = KO o. NH_4O), alle Ammoniakdoppelsalze unter einander ähnlicheren Habitus, als sie verglichen mit den Kalidoppelsalzen, oder als die beiden Doppelsalze mit derselben Basis MeO.

In einer Abhandlung über Isomorphie und Heteromorphie bei den Singulosilicaten von Monoxyden und Sesquioxyden erörtert Rammelsberg (2) für diejenigen Mineralien, bei welchen die Sauerstoffgehalte der Basen RO u. R_2O_3 und der Kieselsäure sich wie 1 : 1 verhalten, wie sie, je nach dem Sauerstoffverhältnifs von RO und R_2O_3, in verschiedene Gruppen zerfallen und Glieder derselben Gruppe wesentlich verschiedene, Glieder verschiedener Gruppen nahezu übereinstimmende Krystallformen zeigen können.

Wägen. F. F. Mayer (3) hat, mit besonderer Beziehung auf das im Jahresber. f. 1858, S. 4 über Mène's Vorschlag

(1) Wien. Acad. Ber. XL, 600. — (2) Pogg. Ann. CIX, 584. — (3) Sill. Am. J. [2] XXIX, 280.

zur Wägung von Niederschlägen im feuchten Zustande Ausgesprochene, erörtert, daſs sich Niederschläge in diesem Zustande allerdings jenem Vorschlag gemäſs wägen lassen, *wenn* das Gewicht der verdrängten Flüssigkeit berücksichtigt wird (gerade diese, von Mène übersehene Nothwendigkeit wurde damals hervorgehoben).

Bestimmung des spec. Gewichtes.

Eine Tafel zur Reduction des spec. Gewichtes fester Körper, wenn gegen Wasser von anderer Temperatur als 17°,5 als Einheit bestimmt, auf die letztere Temperatur hat Schaffgotsch (1) berechnet.

Beziehungen zwischen dem Atomgewicht und dem spec. Gewichte.

Playfair (2) hebt hervor, daſs, unter Annahme von C = 6, die spec. Volume des Kohlenstoffs als Diamant, Graphit und Holzkohle keine einfachen Verhältnisse unter einander zeigen; daſs aber für Ꞓ = 12 sich $\sqrt[2]{12} = 3,46 =$ dem sp. G. des Diamants, $\sqrt[3]{12} = 2,29 =$ dem sp. G. des Graphits und $\sqrt[4]{12} = 1,87 =$ dem sp. G. der Holzkohle sich ergeben. Ferner, daſs $\sqrt[3]{7,2}$ (B = 7,2 wenn Borsäure = BO_2) für Bor, $\sqrt[3]{14,2}$ für Silicium, $\sqrt[4]{80}$ für Brom, $\sqrt[3]{127}$ für Jod, $\sqrt[4]{16}$ für Schwefel und $\sqrt[3]{80}$ ($Se_2 = 80$) für Selen nahezu die spec. Gewichte dieser Körper sind.

J. J. Coleman (3) hat Untersuchungen veröffentlicht über Beziehungen zwischen den Atomgewichten, den spec. Volumen und den chemischen Eigenschaften der Elemente. Für Elemente von annähernd gleichem spec. Volum findet er, daſs bei kleinerem Atomgewicht gröſsere Neigung, in chemische Verbindung einzutreten, vorhanden

(1) Pogg. Ann. CIX, 544; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 348; Chem. Centr. 1860, 572. — (2) Chem. News II, 1 u. 18; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 755; Rép. chim. pure II, 381; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 769. — (3) Chem. News II, 61 u. 74.

sei (1). Bezüglich seiner weiteren Erörterungen, und seiner Betrachtungen, dafs unter den verschiedenen Verbindungen eines Elementes mit einem andern der chemischactivsten bei gleicher Raumerfüllung die kleinste Zahl darin enthaltener Atome zukomme, müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

Beziehungen zwischen spec. Gewicht und Zusammensetzung.

Boedeker (2) hat Untersuchungen über die Beziehungen zwischen spec. Gewicht und Zusammensetzung bei festen und flüssigen Körpern veröffentlicht. Von der Ansicht geleitet, dafs bei Einführung gleicher Einheit in den Ausdruck für die Dichte wie für das Aequivalentgewicht diese Beziehungen leichter und klarer hervortreten müfsten, setzt er das spec. Gewicht des Wassers = seinem Aeq.-Gew. = 9 und das der anderen Körper entsprechend vergröfsert; er findet so aus den vorliegenden Bestimmungen des spec. Gewichtes für Platin 198 = 2 Pt (nahezu), für Blei 103,5 = Pb, für Zink 64,8 = 2 Zn, für Strontium 22,5 = $^1/_2$ Sr, für Magnesium 15,75 = $^4/_3$ Mg, für Lithium 5,3 = $^3/_4$ Li, für Kalium 7,79 = $^1/_5$ K u. s. w. Er nimmt an, dafs allgemein die spec. Gewichte der Elemente, im freien Zustande und in Verbindungen, auf das des Wassers = 9 bezogen, in einfachen Verhältnissen stehen zu ihren Aequivalentgewichten, diese auf H = 1 bezogen. Wir können bezüglich dessen, was er für die Nachweisung dieser Verhältnisse darlegt, seiner Erörterungen, welche verschiedene Verhältnisse bei den verschiedenen Modificationen desselben Elementes oder für dasselbe Element in seinen verschiedenen Verbindungen anzunehmen seien, der darauf gegründeten Berechnungen des spec. Gewichtes fester und flüssiger Verbindungen und daran geknüpfter

(1) W. Crossley (Chem. News II, 88) hebt hervor, dafs häufig unter Elementen mit gleichem spec. Volum das mit dem kleineren Atomgewicht auch den niedrigeren Schmelzpunkt zeige. — (2) Die Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung bei festen und liquiden Stoffen; Leipzig 1860.

weiterer Bemerkungen nur auf die Abhandlung selbst verweisen, und müssen hier uns darauf beschränken, die von Boedeker mitgetheilten neuen Bestimmungen des spec. Gewichts verschiedener chemischer Verbindungen aufzunehmen, welche theils von ihm (*B*), theils unter seiner Leitung von Mendius (*M*), Husemann (*H*), Ehlers (*E*), Giesecke (*G*) und Zachariae (*Z*) ausgeführt wurden. Die Bestimmungen gelten alle, wo Nichts Besonderes bemerkt ist, für eine der mittleren nahekommende Temperatur.

Beziehungen zwischen spec. Gewicht und Zusammensetzung.

CrO_3	2,787 [1]) u. 2,629 [2])	*E*
[1]) krystall. [2]) geschm.		
$CoO, NO_5 + 6 HO$	1,83	*B*
NaO, ClO_5	2,289	*B*
$BaO, ClO_5 + HO$	2,988	*B*
MnO, SO_3	3,1	*B*
$3 (CdO, SO_3) + 8 HO$	3,05	*G*
$MgO, CrO_3 + 7 HO$	1,75	*B*
BaO, CrO_3	3,90	*B* u. *G*
$SbTe_3$	6,47-6,51	*B* u. *G*
Al_2Fl_3	3,065-3,13	*B*
$BaFl$	4,58	*B*
KFl	2,454	*B*
NH_4Fl, HFl	1,211	*B*
$2 KFl, TiFl_2$	2,080	*B*
$PtCl_2 + 8 HO$	2,431	*B*
$PtCl$	5,870	*B*
$CuCl + 2 HO$	2,47	*B*
$CdCl$	3,625	*B*
$BiCl_3$	4,56	*B*
$MnCl + 4 HO$	2,01	*B*
$CoCl + 6 HO$	1,84	*B* u. *E*
$ZnCl$	2,753	*B*
$KCl, PtCl_2$	3,586	*B*
$KCl, IrCl_2$	3,546	*B*
$NH_4Cl, PtCl_2$	2,955-3,009	*B*
$NH_4Cl, IrCl_2$	2,856	*B*
$NH_4Cl, ZnCl$	1,72-1,77	*B* u. *E*
$CdBr$	4,712-4,91	*B* u. *G*
$SrBr$	3,962	*B*
Cu_2Br	4,72	*B*
$CaBr$	3,32	*B*
NH_4Br	2,266	*B*
$ZnBr$	3,643	*B*
$AsBr_3$	3,66	*B*
$SnBr_2$	3,822 [3])	*B*
[3]) geschmolzen bei 89°.		
$KBr, PtBr_2$	4,68	*B*
$NH_4Br, ZnBr$	2,625	*B*
ZnJ	4,696	*B* u. *G*
SrJ	4,415	*B*
AsJ_3	4,39	*B*

SbJ_3	5,01	*B*
SnJ_2	4,696	*B*
BiJ_3	5,652	*B*
CdJ	4,576	*B*
$FeJ + 4 HO$	2,873	*B*
NH_4J	2,498	*B*
KJ, PtJ_2	5,154-5,198	*B*
$AgCy$	3,943	*G*
$HgCy$	3,77	*B*
KCy	1,52	*B*
$K_3Co_2Cy_6$	1,906	*B*
$KCyS_2$	1,886-1,906	*B*
KO, C_2NO	2,048	*M*
AgO, C_2NO	4,004	*M*
Sn_2As	7,001	*B*
Sn_2Sb	7,07	*B*
$U_2O_3, CO_2 + 2NH_4O, CO_2$	2,773	*H*
$U_2O_3, NO_5 + 6 HO$	2,807	*B*
$NH_4Cl, 2 MgCl + 12 HO$	1,456	*B*
Harnstoff	1,30	*B*
C_2H_3O, SO_3	1,385	*B*
PbO, C_2HO_3	4,56	*B* u. *G*
$ZnO, C_4H_3O_3 + 3 HO$	1,718	*B*
$BaO, C_4H_3O_3 + HO$	2,19	*B*
$NaO, C_4H_3O_3$	1,421	*B*
$NaO, C_4H_3O_3 + 6 HO$	1,40	*B*
$NaO, C_4H_3O_3 + 2 (U_2O_3, C_4H_3O_3)$	2,55	*B* u. *G*
Acetamid	1,11-1,13	*M*
Chlorönanthylen $C_{14}H_{14}Cl_2$	1,030	*H*
Sublim. Oxalsäure	2,0	*H*
Krystall. Oxalsäure	1,63	*H*
Oxals. Silberoxyd	4,96	*H*
Subl. Bernsteinsäure	1,529	*H*
Krystall. Bernsteinsäure	1,552	*H*
Bernsteins. Ammoniak	1,367	*Z*
Bernsteins. Silberoxyd	3,518	*H*
Bernsteins. Bleioxyd	3,800	*H*
Kryst. Traubenzucker	1,54-1,57	*B*
„ Verb. von Chlornatrium u. Traubenzucker	1,55-1,59	*B*

Beziehungen zwischen spec. Gewicht und Zusammensetzung.

In einer Abhandlung über einige physikalische Eigenschaften der Körper hat J. A. Groshans (1) Folgendes dargelegt. Er erörtert an Beispielen, dafs Flüssigkeiten, welche bei derselben oder nahezu derselben Temperatur sieden, oft gleiche spec. Volume, manchmal auch im Verhältnifs 1 : 2 stehende haben, und dafs die Ausdehnungen solcher Flüssigkeiten, wenn sie auch nicht genau gleich grofs sind, doch auch nicht so verschieden sein können, dafs dadurch diese einfachen Verhältnisse verschleiert würden. Er fügt der Betrachtung des spec. Volums die des *reducirten Volums* hinzu, unter letzterem verstehend das spec. Volum einer Flüssigkeit bei deren Siedepunkt s^0 multiplicirt mit $\frac{273}{273 + s}$. Die spec. Volume von Chloräthyl ($s = 11^0$), Bromäthyl ($s = 41^0$) und Jodäthyl ($s = 71^0$) sind ungleich grofs, nämlich 71,2; 78,4 und 86,1; die reducirten Volume ergeben sich aber nahezu gleich grofs, = 68,2-68,4. Das reducirte Volum = etwa 68 kommt auch noch vielen anderen Verbindungen (so z. B. dem ameisens. Aethyl, dem Chloroform, dem salpeters. Aethyl, der Buttersäure, dem Dreifach-Bromphosphor, dem Nitrobenzol u. a.) zu, anderen Gruppen von Verbindungen andere reducirte Volume; für solche reducirte Volume ganzer Verbindungsgruppen, die er mit den durch die Aequivalentgewichte verschiedener Dämpfe erfüllten Volumen 7,2; 14,4 oder 28,8 (2) vergleicht, findet Groshans als erste Annäherungen namentlich die Zahlen 30; 44; 56; 68; 84; 93; 104; 116. Es ist ihm wahrscheinlich, dafs die reducirten Volume des Chlors, des Broms und des Jods gleich (= 44 etwa) seien. — Er erörtert ferner, dafs für zwei Körper, deren reducirte Volume gleich grofs sind oder wo

$$\text{Vol.}_s \times \frac{273}{273 + s} = \text{Vol.}_{s'} \times \frac{273}{273 + s'},$$

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVI, 221. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 15.

Beziehungen zwischen spec. Gewicht und Zusammensetzung.

auch

(1) $$\frac{\text{Vol.}_s}{\text{Vol.}_{s'}} = \frac{273 + s}{273 + s'}$$, und für $s = s'$ auch $\text{Vol.}_s = \text{Vol.}_{s'}$

ist, und dafs sich hieraus die so häufig vorkommende Erscheinung erkläre, dafs Gleichheit der Volume bei den Siedepunkten sich zeigt, wenn diese Siedepunkte für zwei Körper von verschiedener Natur, welche dasselbe reducirte Volum haben, gleich sind. Nennt man t und t' zwei correspondirende Temperaturen, so ist auch

(2) $$\frac{\text{Vol.}_t}{\text{Vol.}_{t'}} = \frac{273 + t}{273 + t'},$$

und es ergiebt sich aus den Formeln 1 und 2, dafs, wenn man die in der Formel

(3) $$\frac{\text{Vol.}_s}{\text{Vol.}_{s'}} = \frac{\text{Vol.}_t}{\text{Vol.}_{t'}}$$

enthaltene Proposition beweisen könnte, auch

(4) $$\frac{273 + s}{273 + s'} = \frac{273 + t}{273 + t'}$$

sein müfste. Groshans bespricht, was die Formel 3 als wahrscheinlich erscheinen läfst und dafs sie wohl für alle Körper gültig sei unter der Voraussetzung, dafs für die beiden Substanzen, deren Volume man vergleicht, alle Umstände gleich seien; er selbst hält die auf das spec. Gewicht einer Flüssigkeit Einflufs ausübenden Umstände noch nicht für vollständig bekannt. Er führt weiter an, dafs unter den von ihm zur Prüfung der Formel 4 mit dem Wasser verglichenen Flüssigkeiten, deren Siedepunkte und Spannkräfte der Dämpfe bekannt sind, nur zwei, der Alkohol und die Kohlensäure, der genannten Formel entsprechende Resultate ergaben; und er zieht es auch in Zweifel, ob alle die Kräfte bekannt seien, welche auf die Dämpfe bei wechselndem Druck und Temperatur einwirken.

In einer Notiz über die Ausdehnung homologer Flüssigkeiten erörtert Mendelejef (1), dafs in allen bisher

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIV, 165. Wir führen hier noch an, dafs Mendelejef den (corrigirten) Siedepunkt des reinen Glycerins für

untersuchten Reihen homologer Verbindungen mit dem Gröſserwerden des Moleculargewichtes der Coëfficient für die Veränderung des spec. Gewichtes bei der Aenderung der Temperatur um 1° kleiner wird.

Allgemeinere theoretisch-chemische Betrachtungen.

Von einer Abhandlung Tschermak's (1): Einige Sätze der theoretischen Chemie, in welcher der Versuch gemacht wird, die wichtigsten der Sätze zu entwickeln, zu denen die theoretische Chemie bisher gelangt ist, können wir hier nur den wesentlichen Inhalt kurz andeuten. Tschermak bespricht zuerst, von dem Ampère'schen Satze, daſs gleiche Volume gasförmiger Körper eine gleiche Anzahl von Moleculen enthalten, ausgehend, die relativen Massen der Molecule, ferner den Begriff des chemischen Atoms und die relativen Massen der chemischen Atome, die Wahl der Einheit für das Molecular- und das Atomgewicht, die bisher bekannten relativen Massen der chemischen Atome, die Verschiedenheit der chemischen Atome, die natürlichen Reihen der Atome und die einfachsten Atomsysteme; er erinnert an das früher (2) von ihm bezüglich der Raumerfüllung flüssiger Substanzen und der für die chemischen Atome verschiedener Elemente anzunehmenden verschiedenen Anzahlen darin enthaltener physikalischer Atome Dargelegte. Er bespricht chemische Reaction im Allgemeinen und speciell noch die doppelte Zersetzung, die Basicitätsmaxima der einfachsten Verbindungen und den Begriff des Radicals.

Einfluſs des Drucks auf die Verwandtschaft.

P. A. Favre (3) gab die Beschreibung eines Apparats, welcher dazu bestimmt ist, chemische Vorgänge und

759,7^{mm} Druck sehr constant bei 290°, den der salicyligen Säure für 760^{mm} bei 178°,2 fand. — (1) Wien. Acad. Ber. XLI, 67; im Ausz. Rép. chim. pure III, 81. — (2) Jahresber. f. 1859, 21 ff. — (3) Compt. rend. LI, 827.

namentlich die Electrolyse unter starkem Druck untersuchen zu lassen. Als Resultat seiner Versuche theilt er in einem späteren Aufsatz (1) Folgendes mit. Unter verstärktem Druck bis zu 86 Atmosphären findet noch Zersetzung der verdünnten Schwefelsäure durch Zink statt, doch verlangsamt (2) und zwar nach Favre's Vermuthung in Folge davon, daſs dann das sich entwickelnde Wasserstoffgas der Oberfläche des Zinks mehr anhaftet und die Einwirkungsfläche für die Säure verkleinert. Unter einem Druck von etwa 60 Atmosphären wurde in wenig Wasser suspendirtes schwefels. Silberoxyd durch Wasserstoffgas verhältniſsmäſsig rasch reducirt (3). Bei Versuchen über den Einfluſs des Drucks auf die Löslichkeit zeigte sich keine Verminderung der letzteren (kein Krystallisiren der gesättigten Lösungen) durch Verstärkung des Drucks für Chlornatrium und die schwefels. Salze von Kali, Natron und Zinkoxyd; im Gegentheil löste sich in einer gesättigten Lösung von schwefels. Natron unter einem Druck von 30 Atmosphären noch eine beträchtliche weitere Menge des Salzes auf. Die durch die Electrolyse verdünnter Schwefelsäure entwickelten Gase sind selbst unter einem Druck von 70 bis 80 Atmosphären ohne Einwirkung auf einander.

Einfluſs des Drucks auf die Verwandtschaft.

H. Schiff (4) hat Beiträge zu der Lehre von der gegenseitigen Zersetzung veröffentlicht. Beim Erhitzen von Chlornatrium und schwefels. Ammoniak sublimirt bekanntlich Chlorammonium und bleibt schwefels. Natron rückständig; die reciproke Zersetzung des schwefels. Natrons durch Chlorammonium, welche nach H. Rose (5) durch oft wiederholtes Glühen des ersteren Salzes mit dem letzteren bewirkt werden kann, geht nach Schiff bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, wenn man krystallisirtes Glaubersalz

Reciproke Zersetzungen.

(1) Compt. rend. LI, 1027; im Ausz. Rép. chim. pure III, 113. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 27. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1859, 67. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXIV, 68; im Ausz. Rép. chim. pure II, 280. — (5) Jahresber. f. 1852, 714.

Reciproke Zersetzungen.

und Chlorammonium innig mengt; bei dem Zusammenreiben wird das vorher ganz trockene Gemenge bald unter Temperaturerniedrigung feucht und zuletzt zu einem leichtflüssigen Brei, in Folge der theilweise eintretenden Umwandlung des Glaubersalzes zu schwefels. Ammoniak und Freiwerden von vorher als Krystallisationswasser gebunden gewesenem Wasser. Versuche zur Ermittelung, was bei dem Mischen der Lösungen von Glaubersalz und von Chlorammonium oder der Lösungen von schwefels. Ammoniak und Chlornatrium vor sich gehe, durch die Bestimmung der Volumänderung, welche etwa in Folge des Uebergangs von Krystallisationswasser in Lösungswasser oder umgekehrt stattfinde, führten zu keinem entscheidenden Resultat. Bei dem langsamen Verdunsten der einen oder der anderen dieser gemischten Lösungen, oder auch nach dem Eindampfen derselben in der Wärme bis zur Bildung einer Krystallhaut, krystallisirt das Doppelsalz $NaO, SO_3 + NH_4O, SO_3 + 4HO$ (1). Wird ein inniges Gemenge von fein gepulvertem Chlornatrium und schwefels. Ammoniak (2) mit wenig Wasser angerührt, so tritt ansehnliche Temperaturerhöhung ein und die feuchte Masse wird bald trocken, in Folge des Uebergangs von schwefels. Ammoniak in Glaubersalz und des zugesetzten Wassers in Krystallisationswasser; die fest gewordene Masse löst

(1) Auch nach Schiff ist dieses Salz luftbeständig; über Schwefelsäure verliert dasselbe allmälig das Krystallisationswasser vollständig, nimmt es dann bei 15 bis 16° nur langsam aus der Luft wieder auf. Es bildet gern übersättigte Lösungen; 1 Th. krystallisirtes Salz löst sich bei 15° in $2^1/_7$ Th. Wasser. Das spec. Gew. des krystallisirten Salzes fand Schiff bei 15° = 1,63, das der Lösungen :

mit 31,8	25,44	15,9	12,72	6,36 pC. krystall. Salz
= 1,1749	1,1380	1,0849	1,0679	1,0337.

Bei stärkerem Erhitzen des entwässerten Salzes entweicht Ammoniak und es bleibt zunächst saures schwefels. Natron. — (2) Ein solches Gemenge nimmt, obgleich beide einzelnen Salze nur in geringem Grade hygroscopisch sind, aus der Luft viel Wasser auf.

sich dann in Wasser unter Temperaturerniedrigung und giebt bei dem Krystallisiren das eben erwähnte Doppelsalz. Letzteres bildet sich also sowohl beim Zusammenreiben von Glaubersalz mit Chlorammonium als bei dem Befeuchten eines Gemenges von schwefels. Ammoniak und Chlornatrium. — Das Chlorammonium zeigt keine Zersetzung beim Zusammenreiben mit krystallwasserhaltigem Borax, Alaun und Bittersalz, baldige Zersetzung (auch unter Bildung von phosphors. Doppelsalz) bei dem Zusammenreiben mit gewöhnlichem krystallisirtem phosphors. Natron (1), sofortige Zersetzung bei dem Mengen mit krystallisirter Soda. — Aehnlich wie das Chlorammonium wirkt bei dem Zusammenreiben mit Glaubersalz oder krystallisirtem phosphors. Natron auch kohlens. Ammoniak oder Chlorkalium.

Wechselseitige Zersetzung von Salzen in Lösung.

Gladstone (2) hat die Frage, ob in der gemischten Lösung zweier Salze, auch wenn keine Ausscheidung eintritt, die Salze sich ganz oder theilweise zersetzen, durch Diffusionsversuche zu entscheiden gesucht. Er liefs eine Lösung von gleichen Aequivalenten Chlornatrium und salpeters. Baryt nach Graham's Verfahren (3) in überstehendes Wasser diffundiren; die obere Flüssigkeitsschichte wurde nach einiger Zeit analysirt, und die Resultate (die Menge des Chlors oder der Salpetersäure war der des Natriums oder des Baryums nicht genau äquivalent) sprachen dafür, dafs in der ursprünglichen Lösung theilweise Zersetzung stattgefunden habe und vier Salze (NaCl, BaCl, NaO, NO_5 und BaO, NO_5, welche ungleiches Diffusionsvermögen haben) enthalten gewesen seien.

(1) Das entsprechende arsens. Natron wirkt analog; auch s. g. basisches phosphors. und arsens. Natron scheinen bei dem Zusammenreiben mit Chlorammonium, wo Ammoniak entweicht, ein Doppelsalz zu bilden. — (2) Chem. News II, 97; im Ausz. Rép. chim. pure II, 382. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 15; f. 1851, 7.

Zersetzungen durch Wärme.

H. Sainte-Claire Deville (1) hat in allgemeinerer Weise die Zersetzung der Verbindungen durch die Wärme und das s. g. Zerfallen derselben (*la dissociation*) (2) betrachtet. Er hebt hervor, dafs die Wärme wohl auf alle Verbindungen zersetzend wirke, dafs aber diese Wirkung stufenweise eintrete und der Entfernung der eine Verbindung zusammensetzenden Atome bis zu dem Grad, dafs die Verwandtschaft derselben zu einander ganz aufhört, ein allmäliges Voneinandergehen derselben vorausgehe. Er unterscheidet die Zersetzungen durch Wärme, wo die frei gewordenen Bestandtheile dann sich nicht wieder vereinigen; er bespricht, dafs hierbei nur ausnahmsweise, und namentlich bei Stickstoffverbindungen, ein Freiwerden von Wärme stattfindet, und er hält für diese Fälle die Erklärung für zulässig, dafs der in solchen Verbindungen enthaltene Stickstoff eine gröfsere Menge gebundener Wärme enthalte, als der Stickstoff in dem gewöhnlichen freien Zustand, vergleichbar damit, dafs auch der stark erhitzt gewesene Schwefel nach raschem Abkühlen mehr Wärme gebunden hält, als der gewöhnliche (rhombisch krystallisirte) Schwefel; seiner Ansicht nach kann es auf der Existenz solcher allotropischer Zustände des Stickstoffs beruhen, deren wir nur Einen im freien Zustande kennen, dafs 1 Aeq. Stickstoff als Gas den doppelt so grofsen Raum erfüllt, wie 1 Aeq. Arsen oder Phosphor im Dampfzustand. — Er unterscheidet weiter die Erscheinungen des Zerfallens von Verbindungen in der Wärme, deren Bestandtheile, wenn bei dem Erkalten in Berührung mit einander, wieder zusammentreten können. Er bespricht namentlich das Zer-

(1) N. Arch. ph. nat. IX, 51; Phil. Mag. [4] XX, 448. Vgl. die Bemerkungen von Th. Woods (Phil. Mag. [4] XXI, 202), welcher das s. g. Zerfallen von Verbindungen in höherer Temperatur überhaupt nicht anerkennt und bei seinen früher (Jahresber. f. 1852, 28, 295) besprochenen Ansichten über die Beziehungen zwischen Wärmewirkungen und chemischen Vorgängen beharrt. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 58; f. 1859, 29.

Zersetzungen durch Wärme.

fallen des Wassers bei erhöhter Temperatur (1), und dafs dazu schon bei etwa 1000⁰ (der Schmelztemperatur des Silbers) Neigung vorhanden ist, während doch bei dem Verbrennen von Knallgas eine höhere Temperatur, als die Schmelzhitze des Platins, erzeugt wird. Er vergleicht die Verwandtschaft, welche z. B. die Bestandtheile des Wassers bei niedrigen Temperaturen zusammenhält, der gröfseren Cohäsion starrer Körper; den Zustand, in welchem stärker erhitzte, noch nicht zerfallene aber zum Zerfallen bereits geneigte Verbindungen sind, dem flüssigen Zustand, und das wirkliche Zerfallen solcher Verbindungen bei noch stärkerem Erhitzen dem Uebergang in den gasförmigen Zustand; in dem Zustande, wo die Bestandtheile einer Verbindung vergleichungsweise wie flüssig leichtbeweglich an einander sind, genügt, um eine vollständige Trennung dieser Bestandtheile (der des Wassers bei etwa 1000 bis 2000⁰) herbeizuführen, eine mechanisch wirkende Ursache (Platin bei etwa 2000⁰), das Absorptionsvermögen einer Substanz (die des Bleioxyds oder des Silbers für Sauerstoff bei etwa 1000⁰) oder ein (für sich zur Bewirkung der Zersetzung nicht ausreichendes) Verwandtschaftsvermögen eines Körpers (des Eisens z. B.) zu Sauerstoff (2). Als Verbindungen, in welchen durch bereits gebundene gröfsere Mengen Wärme die Bestandtheile wie flüssig leichtbeweglich sind, könne man das freie Chlor, als Cl_2, und den

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 326; f. 1857, 58 f. Deville giebt jetzt noch an, dafs bei Versuchen, die er gemeinsam mit Debray anstellte und wo mehrere Kilogrm. geschmolzenes Platin in Wasser gegossen wurden (einmal trat eine sehr heftige Explosion ein), Knallgas sich reichlich entwickelte, welches an der Oberfläche des Wassers entzündet werden konnte. — (2) In Beziehung darauf, dafs das Wasser durch Eisen zersetzt wird und umgekehrt das Eisenoxyd durch Wasserstoff reducirbar ist, erkennt Deville eine Wirkung der chemischen Masse, wie sie Berthollet angenommen hatte, als zureichend zur Erklärung nicht an und bestreitet überhaupt, dafs diese Annahme eine Wirkung der s. g. chemischen Masse Grund habe oder nothwendig sei.

freien Wasserstoff, als H_2, betrachten, und die bei der Vereinigung des Chlors mit Wasserstoff, unter Fortdauer des gasförmigen Zustandes, stattfindende Wärmeentwickelung möge darauf beruhen, dafs bei der Bildung des Chlorwasserstoffs, dessen Atome wie Theile eines starren Körpers zusammengehalten seien, jene bisher gebundenen Wärmemengen frei werden.

Zersetzungen gasförmiger Verbb. durch electrisches Glühen.

H. Buff und A. W. Hofmann (1) veröffentlichten Untersuchungen über die Zerlegung gasförmiger Verbindungen durch electrisches Glühen. Es wurden die gewöhnlicheren zusammengesetzten Gase sowie die Dämpfe einiger Flüssigkeiten von niedrigem Siedepunkt der Einwirkung eines kräftigen Funkenstroms, wie er von dem Ruhmkorff'schen Inductionsapparat geliefert wird, unterworfen; gleichzeitig wurde untersucht, wie sich die Gase und Dämpfe unter dem Einflufs electrisch-glühender Platin- und Eisendrähte verhalten und welche Wirkung die hohe Temperatur des Flammenbogens auf sie ausübt. — *Ammoniakgas* (2) wird durch den von 3 bis 4 Bunsen'schen Paaren gelieferten Inductionsfunkenstrom (der hier ein violettes, blauumsäumtes Licht zeigt) rasch (5 bis 11 CC. in 5 Minuten) unter Verdoppelung seines Volums zersetzt. *Methylamingas* erfüllt sich bei der Einwirkung des Funkenstroms zuerst mit weifsen Dämpfen, die sich bei Unterbrechung des Stromes zu langen

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 129; Chem. Soc. Qu. J. XII, 278; im Ausz. J. pr. Chem. LXXX, 317; Chem. Centr. 1860, 874; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 267; Rép. chim. pure II, 241. — (2) Ammoniakgas wird durch den Funkenstrom einer kräftigen gewöhnlichen Electrisirmaschine nur langsam (4 CC. in $1^1/_2$ bis 2 Stunden), durch einen electrisch-weifsglühenden Platindraht auch nicht rasch (bei Anwendung von 6 Bunsen'schen Paaren war für 4 CC. mehr als eine Stunde, bei Anwendung von 20 Paaren für 25 CC. 15 bis 20 Minuten erforderlich), durch den Flammenbogen allerdings rasch zersetzt (der von 20 Paaren gelieferte Flammenbogen zersetzte 28 CC. Ammoniakgas in 5 Minuten vollständig; doch kommt hierbei das das Gas absperrende Quecksilber ins Sieden, was den Versuch undeutlich und unsicher macht).

Zersetzungen gasförmiger Verbb. durch electrisches Glühen.

weifsen Nadeln verdichten, und bei Einspritzen von Wasser zeigte sich nun, dafs Wasserstoff bereits ausgeschieden und cyanwasserstoffs. Methylamin gebildet wurde; bei längerer Einwirkung des Funkenstroms verschwinden jene Krystalle, die Röhre bekleidet sich unter fortwährender Ausdehnung des Gases mit einer braunen theerartigen Substanz, aber auch bei lange fortgesetzter Dauer des Versuches wird nicht aller Stickstoff und Wasserstoff im freien Zustande erhalten; dasselbe gilt für *Trimethylamin-* und *Aethylamindampf*, welche durch den Funkenstrom nur langsam und unter Ausscheidung einer grofsen Menge theerartiger Substanz zersetzt werden. *Cyangas* wird durch electrisch-glühende Eisendrähte vollständig aber langsam (50 CC. in $^1/_2$ Stunde; die Eisendrähte sind öfter zu erneuern), rascher durch den Flammenbogen (30 bis 40 CC. in 10 bis 15 Minuten; die Kohle scheidet sich in dicken Flocken aus; bei Anwesenheit von Feuchtigkeit zeigt sich Volumvermehrung) unter Rücklassung eines gleichen Volums Stickgas zersetzt; der Inductionsfunkenstrom (welcher hier weifsröthliches Licht zeigt) wird leicht durch Ausscheidung von Kohle unterbrochen und eignet sich am wenigsten zu dieser Zersetzung. *Stickoxydul* wird durch eine electrisch-glühende Eisendrahtspirale rasch (30 bis 40 CC. in 3 bis 4 Minuten) vollständig unter Bildung von Eisenoxyd und Rücklassung des ursprünglichen Volums Stickgas zersetzt; der von einer Eisenspitze überspringende Flammenbogen wirkt ebenso; bei Einwirkung einer glühenden Platinspirale zeigt sich erst keine Veränderung, bald aber unter Auftreten rother Dämpfe Volumvergröfserung und später unter Verschwinden dieser Dämpfe wieder Volumverminderung (zuerst werden Stickstoff und Sauerstoff frei, die sich dann zu Untersalpetersäure vereinigen, und mit dem absperrenden Quecksilber in Verbindung treten; das theoretische $1^1/_2$fache Volum wird niemals erhalten); der Funkenstrom zerlegt das Stickoxydul langsam (9 CC. Gas wurden während $2^1/_2$ Stunden zu 13 CC. röthlich gefärbten

Zersetzungen gasförmiger Verbb. durch electrisches Glühen.

Gases) zu Sauerstoff und Stickstoff, welche sich bei fortgesetzter Einwirkung theilweise zu Untersalpetersäure vereinigen. *Stickoxyd* wird durch eine electrisch glühende Eisenspirale unter Rücklassung des halben Volums Stickstoff vollständig zersetzt (das Eisen verbrennt während 2 bis 3 Minuten unter prachtvollem Funkensprühen; anfänglich sich zeigende rothe Dämpfe verschwinden sehr bald wieder); die Zersetzung des Stickoxyds durch den Inductionsstrom geht nur langsam von Statten (es bilden sich bald rothe Dämpfe, welche allmälig verschwinden, indem das Quecksilber stark anläuft). In einem mit trockener *atmosphärischer Luft* gefüllten Kolben bringt, wie schon Becquerel und Böttger beobachteten, der Funkenstrom bald deutliche rothe Dämpfe hervor; durch die Gegenwart von Wasser wird die Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff wesentlich erleichtert. In trockenem *Kohlenoxyd* ist eine glühende Eisen- oder Platinspirale, ein von Eisen übersprühender Flammenstrom oder der (hier mit etwas intensiverer blauer Farbe als in Luft auftretende) Funkenstrom ohne alle Wirkung; über Wasser abgesperrtes Kohlenoxyd wird, wie bereits Grove zeigte, durch die glühende Platinspirale zu Kohlensäure, wobei an der Stelle des verschwundenen Kohlenoxyds ein gleiches Volum Wasserstoff frei wird. *Kohlensäure* wird, wenn der Flammenbogen so von Eisendraht übersprüht, daſs sich dieser zu einer schmelzenden Kugel abrundet, langsam (30 CC. trockenes Gas in $^3/_4$ Stunden) unter Rücklassung des gleichen Volums Kohlenoxyd zersetzt (enthält das angewendete Eisen bereits Kohle, so tritt Volumvergröſserung ein); die Zersetzung der Kohlensäure unter dem Einflusse der Electricität zu Kohlenoxyd und Sauerstoff läſst sich sehr leicht mittelst des Funkenstroms der Inductionsmaschine nachweisen (derselbe zeigt sich hier mit violettem Lichte), bei dessen Einwirkung Anfangs rasche, dann langsamere Volumvermehrung eintritt, bis das angesammelte Kohlenoxyd mit dem frei gewordenen Sauerstoff explodirt, wo dann das wieder-

hergestellte Volum Kohlensäure von neuem zersetzt zu werden beginnt. Der Dampf von *Schwefelkohlenstoff* wird bei etwas über 60 bis 70° durch die glühende Eisenspirale, unter Bildung von Schwefeleisen und Ausscheidung von Kohle, sehr rasch zersetzt, langsamer (unter Ausscheidung kohliger Masse, welcher freier Schwefel beigemengt ist) durch die glühende Platinspirale (eine dem Kohlenoxyd entsprechende Verbindung von Schwefel und Kohlenstoff bildete sich nicht). *Sumpfgas* liefs sich durch electrisches Glühen nicht vollständig zersetzen; die glühende Eisenspirale zerlegt es nur langsam unter Bildung von Kohleeisen (16 CC. dehnten sich in 1/2 Stunde zu 26 CC. aus), der von Eisen aussprühende Flammenbogen wirkt etwas rascher (29 CC. dehnten sich in 1/4 Stunde zu 53 CC. aus), am raschesten der Inductionsfunkenstrom (dieser zeigt hellblaues, schnell in Violett übergehendes Licht; 10 CC. dehnten sich in 1/2 Stunde zu 18,3 CC. aus, dann bei Fortsetzung des Versuches nicht weiter; Kohle schied sich nicht an den Wandungen der Glasröhre sondern als dünner Faden zwischen den Platinspitzen aus). In *Aethylengas* bewirkt eine electrisch-glühende Platinspirale alsbald beträchtliche, die Wandung der Glasröhre bekleidende Kohleausscheidung, während das Gasvolum sich kaum merklich vergröfsert (Bildung von Sumpfgas); der von Platin ausgehende Flammenbogen bewirkt weiter gehende Zersetzung (23 CC. wurden unter Ausscheidung von Kohle in 10 Minuten zu 40 CC., dann nicht mehr weiter ausgedehnt), und ganz ähnlich wirkt der Funkenstrom (dieser zeigt im Aethylengas blafsröthliches Licht, welches allmälig einen Stich in's Violette annimmt; 7 CC. wurden in 25 Minuten zu 12,25 CC. ausgedehnt, vorerstige Bildung von Sumpfgas wurde bei dieser und der vorhergehenden Zersetzung nicht beobachtet). Trockenes *schwefligs. Gas* wird durch die glühende Eisenspirale sehr leicht zersetzt, unter intensivster Verbrennung des Eisens zu einem Gemenge von Schwefeleisen und Eisenoxyd; der Funkenstrom wirkt

Zersetzungen gasförmiger Verbb. durch electrisches Glühen.

Zersetzungen gasförmiger Verbb. durch electrisches Glühen.

(blaues Licht zeigend) auf trockenes schwefligs. Gas nur langsam ein (11 CC. wurden nach 1½ Stunden zu 10, nach 8 Stunden zu 4 CC. vermindert, unter Ausscheidung einer gelbbraunen, sich in Tropfen ansammelnden und beim Erkalten amorph erstarrenden Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure und Schwefel [$3SO_2 = S + 2SO_3$] und Rücklassung von unverändertem schwefligs. Gas); ein Gemisch von trockener schwefliger Säure und Sauerstoffgas erleidet unter Einwirkung des Funkenstroms langsame Volumverminderung unter Ausscheidung von wasserfreier Schwefelsäure. *Schwefelwasserstoffgas* wird durch eine glühende Eisenspirale auch bei längerer (für 30 bis 40 CC. Gas ¼stündiger) Einwirkung nur unvollständig, unter Freiwerden eines dem des zersetzten Gases gleichen Volumes Wasserstoff, zersetzt; schneller und vollständiger gelingt die Zersetzung (bei 30 bis 40 CC. Gas in ¼ Stunde), wenn man den Flammenbogen von Eisen aus übersprühen läßt, wo das Eisen mit weißem Lichte zu Schwefeleisen verbrennt; eine glühende Platinspirale wirkt nur sehr langsam zersetzend; der Inductionsfunkenstrom zerlegt den Schwefelwasserstoff leicht und vollständig (das Licht ist anfangs hellblau, geht bei vorschreitender Zersetzung in Violett über; die Glasröhre überzieht sich mit dem ausgeschiedenen Schwefel). *Phosphorwasserstoffgas* wird sowohl durch die glühende Eisen- und Platinspirale als auch durch den Inductionsfunkenstrom (dieser zeigt erst röthliches, später violettes Licht) leicht und vollständig zersetzt, unter Freiwerden des 1½fachen Volums von dem des (von freiem Wasserstoff nur sehr schwierig rein darzustellenden) Phosphorwasserstoffgases; bei Anwendung des Funkenstroms scheidet sich aller, bei Anwendung einer Eisenspirale der meiste Phosphor amorph aus, bei Anwendung einer Platinspirale bildet sich leicht-schmelzbares sprödes silberweißes Phosphorplatin. *Chlorwasserstoffgas* wird durch eine glühende Eisenspirale oder den von Eisen übersprühenden Flammenbogen ziemlich rasch, doch auch

Zersetzungen gasförmiger Verbb. durch electrisches Glühen.

bei längerer Dauer des Versuches nicht leicht ganz vollständig, zersetzt, unter Bildung weifser Dämpfe von Eisenchlorür und Verminderung des Volums des Gases auf die Hälfte des ursprünglichen; der Inductionsfunkenstrom bewirkt in Chlorwasserstoffgas erst nach sehr langer Zeit eine kaum bemerkliche Volumverminderung, unter Bildung von etwas Quecksilberchlorür an dem das Gas absperrenden Quecksilber. Auf *Fluorsiliciumgas* übt eine glühende Eisen- oder Platinspirale sowie der Flammenbogen kaum bemerkbare Wirkung aus; der Funkenstrom des Inductionsapparats geht in diesem Gase mit hellbraunem Lichte über, ohne (während 1 Stunde) bemerkbare Veränderung zu bewirken.

Auch Th. Andrews und P. G. Tait haben, gelegentlich ihrer Untersuchung über die Wirkung electrischer Entladungen bezüglich der Umwandlung von gewöhnlichem Sauerstoff in Ozon (vgl. bei letzterem), Versuche über die Einwirkung solcher Entladungen auf andere Gase angestellt. Nach der sehr kurzen vorläufigen Mittheilung (1) ändern Wasserstoff und Stickstoff unter dem Einflusse solcher Entladungen ihr Volum nicht; Cyan werde durch electrische Funken rasch zersetzt, biete aber dem Uebergang der Electricität so grofsen Widerstand, dafs sich eine Wirkung stiller Entladung kaum wahrnehmen lasse; Stickoxydul werde durch beide Arten von Entladung rasch verändert, unter Volumvergröfserung, Freiwerden von Stickstoff und Bildung von Untersalpetersäure; Stickoxyd erleide bei Einwirkung der Funken wie auch bei stiller Entladung Volumverminderung, und gebe auch freien Stickstoff und Untersalpetersäure; Kohlensäure werde durch stille Entladung in noch nicht ganz erkannter Weise, unter Ausscheidung einer bronzefarbigen Substanz am positiven Draht, zersetzt, aber die hierbei stattfindende Volumver-

(1) Lond. R. Soc. Proc. X, 427; Phil. Mag. [4] XX, 549.

minderung werde gröfstentheils wieder aufgehoben, wenn man statt der stillen Entladung einen Funkenstrom wirken lasse.

Wärmewirkungen bei chem. Verbindungen.

H. Sainte-Claire Deville hat aus einer ihn beschäftigenden gröfseren Untersuchung über die Wärmeentwicklung bei chemischen Verbindungen einige vorläufige Mittheilungen (1) gemacht. Er lehnt seine Betrachtung an die Beobachtung, dafs 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat und 2 Aeq. Wasser, welche vor der Mischung bei 0° den Raum V erfüllen, bei der Mischung eine Temperaturerhöhung von 0° auf 138° bis 139° hervorbringen und nun bei der letzteren Temperatur auch wieder genau den Raum V erfüllen; hier ist die bei der Verbindung freiwerdende Wärme = derjenigen, durch welche die entstandene Verbindung bis zu dem ursprünglichen Volum ihrer Bestandtheile ausgedehnt wird, und die Mischungstemperatur (als die in diesem Falle, bei welcher die entstandene Verbindung den Raum V wieder erfüllt) läfst sich, wenn das Volum der Verbindung selbst bei 0° und ihre Ausdehnung bekannt ist, hier aus diesen beiden Daten berechnen. Nicht immer ist, wenn zwei Körper ohne Aenderung ihres Aggregatzustandes vereinigt werden, welche vor der Mischung bei 0° den Raum V und nach der Mischung bei 0° den kleineren Raum $\mathfrak{B}$ erfüllen, die bei der Mischung freiwerdende Wärme die der Contraction entsprechende, d. i. so beträchtlich, dafs dadurch $\mathfrak{B}$ Vol. des Products auf V Vol. ausgedehnt würden, sondern es findet, hiernach bemessen, häufig ein Verbrauch an Wärme statt, wie denn Wärmeabsorption als ein die Mischung (im Gegensatz zur Verbindung nach bestimmten Proportionen) mancher Flüssigkeiten

(1) Compt. rend. L, 534 u. 584; Instit. 1860, 85 u. 98; N. Arch. ph. nat. VIII, 60. Baudrimont's Bemerkung, dafs die von Deville betonte Betrachtung : die bei Verbindungen frei werdende Wärme sei vorher in den sich vereinigenden Körpern gebunden gewesen, schon früher ausgesprochen war, vgl. Compt. rend. L, 723.

und die Verdünnung von Lösungen begleitender Umstand schon früher erkannt wurde. Ein solcher Verbrauch an Wärme hat statt bei der Mischung von Schwefelsäurehydrat mit Wasser nach allen anderen Verhältnissen als dem oben genannten; bei der Mischung von Essigsäurehydrat und Wasser tritt gleichzeitig Contraction und Temperaturerniedrigung, bei der Mischung der Lösungen von Schwefelsäure und Natron bei gewisser Verdünnung selbst Dilatation unter gleichzeitiger Temperaturerhöhung ein. — Bezüglich einiger von Deville angedeuteten Betrachtungen wie auch dessen, was er über seine Methoden zur Bestimmung der Mischungswärmen, der spec. Wärmen der Flüssigkeiten u. a. mittheilt, müssen wir auf die oben citirten Aufsätze verweisen; die Angabe der Einzelresultate seiner Versuche und der allgemeineren Betrachtungen und Schlufsfolgerungen über die Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen ist von der ausführlichen Abhandlung zu erwarten, welche wir seiner Zeit besprechen werden.

Wärmewirkungen bei chem. Verbindungen.

Auch P. A. Favre hat Versuche über Wärmewirkungen, die bei chemischen Vorgängen statt haben, angestellt, um in deren Resultaten Anhaltspunkte für die bessere Erkenntnifs und für ein Mafs der chemischen Verwandtschaft zu gewinnen. In einer ersten gemeinschaftlich von ihm und Quaillard gemachten Mittheilung (1) giebt er die Resultate über die Wärmewirkungen bei dem successiven Zusatz von Wasser zu Schwefelsäurehydrat, Essigsäurehydrat, essigs. Kali und Jodkalium. In den folgenden Tabellen giebt *W* die (mittelst eines Quecksilbercalorimeters gemessenen, in Wärmeeinheiten ausgedrückten) Wärmewirkungen bei successivem Zusatz von *e* Aeq. Wasser zu 1 Aeq. der Substanz, die Aequivalentgewichte auf H = 1 bezogen und durch Gramme ausgedrückt; *E* ist

(1) Compt. rend. L, 1150; die Schlufsfolgerungen Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 512.

Wärmewirkungen bei chem. Verbindungen.

die Gesammtanzahl der Wasseräquivalente, welche dann zugesetzt sind.

Zusatz von Wasser zu 49 Grm. Schwefelsäurehydrat (SO_4H) :

e	W		E	e	W		E	e	W	E
1/8	473,34	3187,94		1/2	504,70	907,26		4	531,83	12
1/8	442,96			1/2	402,56			4	241,51	16
1/4	855,54			1	. . .	920,40	3	4	111,28	20
1/2	1416,10			1	. . .	589,50	4	4	70,79	24
1	. . .	3256,40	1	1	. . .	442,65	5	4	43,48	28
1/2	921,20	1590,25		1	. . .	377,24	6	4	32,53	32
1/2	669,05			1	. . .	295,92	7	4	21,64	36
1	. . .	1622,00	2	1	. . .	282,68	8	4	16,04	40

Die Schwefelsäure entwickelt bei Zusatz von dem 60. Aeq. Wasser selbst noch etwas Wärme.

Zusatz von Wasser zu 60 Grm. Essigsäurehydrat ($C_4H_4O_4$) :

e	W		E	e	W		E	e	W	E	e	W	E
1/4	−72,22	−135,00		1/2	−16,65	−24,87		1	5,97	5	5	54,78	20
1/4	−33,13			1/2	−8,22			1	11,28	6	10	87,72	30
1/4	−17,66			1	. . .	−25,18	2	2	23,45	8	10	40,54	40
1/4	−11,99			1	. . .	−3,56	3	2	27,47	10			
1	. . .	−135,16	1	1	. . .	+3,51	4	5	82,47	15			

Zusatz von Wasser zu 98 Grm. essigs. Kali ($C_4H_3KO_4$) :

e	W	E	e	W	E	e	W	E	e	W	E
5	1249,80	5	1	208,28	8	5	428,89	16	10	128,35	41
1	272,78	6	1	193,55	9	5	224,93	21			
1	235,61	7	2	283,58	11	10	233,80	31			

In der zuerst angegebenen Wärmewirkung ist die auf der Aenderung des Aggregatzustandes des essigs. Kali's beruhende mit einbegriffen. 98 Grm. wasserfreies essigs. Kali nehmen 21 Grm. Wasser unter Wärmeentwickelung auf; nach 24 Stunden ergab die festgewordene Masse bei successivem Zusatz von je 7 Gramm Wasser die Wärmewirkungen (W in Wärmeeinheiten) :

W : — 360,58; — 370,19; + 250,00; 264,42; 230,77; 214,42;

Zusatz von Wasser zu 165 Grm. Jodkalium :

e	W	E	e	W	E	e	W	E	e	W	E
16	−3972,77	16	5	−143,11	31	5	−67,64	46	10	−62,02	76
5	−271,56	21	5	−110,11	36	10	−123,85	56	10	−44,88	86
5	−195,27	26	5	−90,51	41	10	−82,86	66	94	−247,69	180

Wärmewirkungen bei chem. Verbindungen.

In einer zweiten Mittheilung (1) giebt Favre folgende Resultate. Diese gelten auch wieder für den successiven Zusatz von *e* Aeq. Wasser oder Alkohol zu 1 Aeq. wasserfreier Substanz (H = 1 Grm.), und die in Wärmeeinheiten angegebene Wärmewirkung (*W*) ist die jedem neuen Zusatz von Wasser oder Alkohol entsprechende; wo *e* ohne Beisatz von *W* steht, bedeutet es die Menge Wasser oder Alkohol, welche zum Lösen von 1 Aeq. der Substanz bei etwa 24° erforderlich ist.

Zusatz von Wasser zu :

Alkohol				Glycerin		Kohlens. Kali		Kohlens. Natron	
e	*W*	*e*	*W*	*e*	*W*	*e*	*W*	*e*	*W*
1/5	33,75	2	248,65	1	145,41	7	„	20,2	„
1/5	20,70	2	228,77	1	106,74	4	282,83	4	— 84,37
1/5	15,58	2	194,17	2	165,62	4	109,29	12	—200,10
1/5	13,50	2	158,95	2	121,18	4	26,16	40	—358,16
1/5	14,87	4	260,75	2	96,36	4	— 7,98		
1/2	46,68	4	178,25	2	83,09	4	— 10,98	Salpeters. Ammoniak	
1/2	51,29	4	123,12	2	67,51	4	— 14,76		
1	109,93	4	90,01	4	93,55	40	—167,83	4,2	„
1	114,34	4	57,88	4	67,06	80	—105,65	2	—288,29
1	108,79	4	45,33	4	47,10			4	—398,20
				4	40,52	Salpeters. Baryt		4	—279,28
				8	57,09	157	„	20	—702,70
						150	—386,24	40	—302,70

Salpeters. Kali		Salpeters. Natron		Salpeters. Strontian		Schwefels. Natron		Chlornatrium	
e	*W*	*e*	*W*	*e*	*W*	*e*	*W*	*e*	*W*
30,8	„	10,3	„	19,5	„	27,5	„	18,6	„
40	—919,83	4	—222,94	12	—355,85	12	—207,23	4	— 46,44
80	—658,80	20	—728,26	40	—558,05	40	—332,64	20	—224,10

Essigs. Natron		Essigs. Baryt		Chlorkalium		Chlorammonium		Chlorbaryum	
e	*W*	*e*	*W*	*e*	*W*	*e*	*W*	*e*	*W*
18,6	„	19,1	„	22,1	„	15,2	„	33,1	„
12	329,43	12	278,71	4	— 83,77	4	—16,23	4	— 7,00
40	138,82	40	365,25	12	—160,12	20	—37,65	40	—14,00
80	54,04	80	177,90	40	—250,77	40	—29,51	80	—11,59

Schwefels. Kali		Chlorcalcium				Bromkalium			
e	*W*	*e*	*W*	*e*	*W*	*e*	*W*	*e*	*W*
85	„	8,2	„	10,6	58,87	19	„	12	—275,14
80	—201,32	5,3	125,25	53,1	137,55	4	—131,62	40	—228,44
		26,6	660,26						

(1) Compt. rend. LI, 316; die Schlufsfolgerungen Instit. 1860, 292; J. pharm. [3] XXXVIII, 272.

Wärmewirkungen bei chem. Verbindungen.

Zusatz von Alkohol zu :

Essigsäure		Glycerin				Essigs. Kali		Chlorcalcium	
e	*W*	*e*	*W*	*e*	*W*	*e*	*W*	*e*	*W*
1	—91,91	1/2	—151,37	1	—58,22	7,9	„	3,04	„
1	— 0,91	1/2	—100,67	1	—47,00	5	—58,27	0,78	846,30
1	— 7,35	1	—142,91	1	—40,30	5	—31,05	0,78	220,62
1	—14,88	1	—113,51	1	—32,77			1,56	313,50
2	—31,85	1	— 84,24					3,91	798,33
2	—41,47							3,91	825,15
2	—64,50								

In den Schlufsfolgerungen, welche Favre ausspricht, unterscheidet derselbe zwischen Verbindungen nach bestimmten Proportionen und Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen, und erörtert, dafs Schwefelsäure- und Essigsäurehydrat bei dem Mischen mit Wasser nur Verbindungen der letzteren Art zu bilden scheinen. Er hebt hervor, dafs bei der Bildung der Mischungen oder Lösungen gleichzeitig eine Attraction der Molecule unter Wärmeentwicklung und eine Diffusionserscheinung unter Wärmebindung vor sich zu gehen scheinen und der wirkliche Wärmeeffect auf der Differenz dieser beiden Wirkungen beruhe. Nach ihm zeigen die Lösungen wasserfrei krystallisirender Salze bei dem Verdünnen mit wenig Wasser Temperaturerhöhung und erst bei dem Mischen mit zunehmend gröfseren Mengen Wasser Temperaturerniedrigung.

J. J. Pohl (1) hat Angaben gemacht über die Temperaturerniedrigung bei dem Auflösen von Rohrzucker, Milchzucker, Mannit, Glycocoll, ferner von Bromnatrium, bernsteins. Natron, essigs. Natron und Chlorbaryum in Wasser.

Benutzung von Polarisationserscheinungen für chemische Untersuchungen.

In einer „Einleitung in die Untersuchungen aus dem Gebiete der chemischen Mechanik, bei welchen auch das

(1) Wien. Acad. Ber. XLI, 629 f.; J. pr. Chem. LXXXII, 254 f.

polarisirte Licht als Hülfsmittel angewendet ist," hat Biot (1) seine eigenen, diese Art von Untersuchungen begründenden Forschungen und die daran sich anlehnenden Arbeiten einiger anderer Naturforscher resumirt. Eine Abhandlung über Circularpolarisation und ihre Bedeutung und Anwendung für chemische Untersuchungen veröffentlichte auch J. H. Gladstone (2).

Chemische Wirkungen des Lichtes.

Th. Woods (3) hat einen Apparat angegeben, welcher die chemischen Wirkungen des Lichtes mittelst einer Lösung von oxals. Eisenoxyd (4) bestimmen lassen soll; C. J. Burnett (5) hat, unter Erinnerung an schon früher von ihm gemachte actinometrische Vorschläge (6), die Anwendung oxals. Eisenoxyd- und Uranoxydverbindungen in wässerigen Lösungen, mit lichtempfindlichen Silberverbindungen getränkten Papieres oder auch einer Mischung von Kohlenoxyd- und Chlorgas zum Messen der chemischen Wirkungen des Lichtes besprochen.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Siedepunkt.

Ein Aufsatz von A. H. Church (7) hat namentlich zum Gegenstand, dafs der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 in den verschiedenen homologen Reihen verschiedene Siedepunktsdifferenzen entsprechen (8), und dafs einige flüchtige Basen sich mit ihren Methyl-, Aethyl- . . . . Derivaten (welche mit den ersteren, z. B. Methylanilin und Aethylanilin mit Anilin, Church in nicht ganz zulässiger Weise als homolog betrachtet) zu Reihen zusam-

(1) Ann. ch. phys. [3] LIX, 206. — (2) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 254. — (3) Phil. Mag. [4] XIX, 39; im Ausz. N. Arch. ph. nat. VII, 286. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1857, 51; f. 1859, 31. — (5) Phil. Mag. [4] XX, 50 u. 406. — (6) Liverpool Photographic Journal of December 15, 1858. — (7) Chem. News I, 205; im Ausz. Rép. chim. pure II, 193. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1855, 50.

menstellen, deren Glieder bei gleicher Zusammensetzungsdifferenz gleiche Siedepunktsdifferenz zeigen (1).

H. Kopp (2) hat die wesentlichsten Resultate seiner schon in früheren Jahresberichten (3) besprochenen Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Siedepunkt bei organischen Verbindungen, unter Berücksichtigung dessen was neuere Beobachtungen ergaben, zusammengestellt.

Spannkraft von Dämpfen.

Regnault (4) hat weitere auszugsweise Mittheilungen gemacht bezüglich seiner Untersuchungen über die Spannkraft von Dämpfen (5). Er bespricht die beiden von ihm zur Bestimmung der Spannkraft der Dämpfe bei verschiedenen Temperaturen angewendeten Verfahren: directe Ermittelung des Drucks des Dampfes für eine gewisse Temperatur, und Ermittelung der Temperatur, bei welcher eine Flüssigkeit unter einem gewissen Drucke kocht. Beide Verfahren geben übereinstimmende Resultate, wenn die untersuchte Flüssigkeit eine ganz reine Verbindung ist und nicht stoſsweise kocht (6). Wir geben in den folgenden Tabellen die Spannkraft der Dämpfe der hier genannten Flüssigkeiten für 10 zu 10° (des Queck-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 49. — (2) Phil. Trans. f. 1860, 257; Anzeige der Resultate Lond. R. Soc. Proc. X, 463; Phil. Mag. [4] XXI, 227; Chem. News II, 122. — (3) Die allgemeineren Resultate namentlich im Jahresber. f. 1855, 47. — (4) Compt. rend. L, 1063; Pogg. Ann. CXI, 402; theilweise Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 506, 548; N. Arch. ph. nat. VIII, 239; Phil. Mag. [4] XX, 275. — (5) Die ausführliche Abhandlung über die Untersuchung, deren Gegenstände und einzelne Resultate im Jahresber. f. 1854, 57 ff. und in dem Obigen angegeben sind, erscheint in dem T. XXVI der Mémoires de l'Académie de Paris. — (6) Eine und dieselbe Flüssigkeit kann unter einem gewissen Druck ruhig, unter einem anderen Druck stoſsweise sieden. Oxals. Methyl siedet bei Druckkräften, die 1 Atmosph. nur wenig übersteigen, noch ziemlich regelmäſsig, unter stärkerem Druck heftig stoſsweise. Das Quecksilber kocht unter dem Druck von 10 Atm. stoſsweise unter den heftigsten und lautesten Schlägen, die eine Explosion des Apparates befürchten lassen.

silberthermometers, wo Nichts Anderes bemerkt ist), in Millimetern Quecksilberhöhe.

Spannkraft von Dämpfen.

	Alkohol	Aether	Schwefelkohlenstoff	Bromäthyl	Jodäthyl	Holzgeist	Aceton
— 20°	3,34	67,49	43,48	.	.	6,27	.
— 10	6,58	113,35	81,01	.	.	13,47	.
0	12,83	183,34	131,98	.	41,95	26,82	.
+ 10	24,30	286,40	203,00	.	69,20	50,13	.
20	44,48	433,26	301,78	380,30	110,02	88,67	197,89
30	78,49	636,38	436,97	559,81	169,07	149,99	281,00
40	133,64	909,59	616,99	799,35	251,73	243,51	420,15
50	219,88	1271,12	856,71	1111,65	364,00	381,68	602,86
60	350,26	1728,52	1163,73	1510,69	512,25	579,93	860,48
70	541,21	2307,81	1551,84	2011,57	.	857,10	1189,38
80	812,76	3024,41	2033,77	2630,45	.	1238,47	1611,05
90	1188,43	3898,05	2622,23	3384,22	.	1741,67	2141,66
100	1694,92	4950,81	3329,54	4290,33	.	2405,15	2797,27
110	2361,63	6208,37	4167,18	5366,67	.	3259,60	3593,96
120	3219,68	7702,20	5145,43	6631,08	.	4341,77	4546,86
130	4301,04	.	6273,03	8101,15	.	5691,30	5669,72
140	5637,00	.	7556,88	9798,86	.	7337,10	6974,43
150	7258,78	.	.	.	.	9361,35	.
155	8185,02	.	.	.	.	.	.

Chloroform		Chloräthyl		Oxals. Methyl	
+ 20°	160,47	— 30°	110,24	109°,41	117,26
30	245,91	— 20	187,55	125 ,98	222,67
40	366,20	— 10	302,09	136 ,45	320,11
50	530,96	0	465,18	145 ,14	423,37
60	751,01	+ 10	691,11	155 ,70	591,36
70	1038,09	20	996,23	164 ,30	761,35
80	1404,57	30	1398,99	188 ,92	1589,81 (?)
90	1863,12	40	1619,58	192 ,37	1589,81 (?)
100	2426,52	50	2579,40	217 ,16	2958,68
110	3106,83	60	3400,54	228 ,95	3875,95
120	3916,17	70	4405,03	237 ,16	4849,72
130	4865,65	80	5614,11	242 ,86	4867,83
140	5965,76	90	7047,51	253 ,53	6203,14
150	7226,49	100	8722,76		
160	8657,72				
165	9440,40				

Spannkraft von Dämpfen.

Benzol		Chlorkohlenstoff C_2Cl_4		Terpentinöl	Citronenöl	
— 25°	2,37	0°	30,55	2,07	98°,99	69,80
— 20	4,94	10	52,08	2,94	115 ,10	129,09
— 10	13,36	20	85,49	4,45	125 ,03	179,01
0	26,62	30	135,12	6,87	137 ,00	263,42
10	46,59	40	206,51	10,80	147 ,35	357,04
20	76,34	50	305,39	16,98	155 ,52	449,23
30	119,89	60	439,66	26,46	165 ,08	576,50
40	182,27	70	616,48	40,64	174 ,25	748,67
50	269,51	80	843,70	61,30	201 ,60	1439,68
60	388,62	90	1129,04	90,61	223 ,30	2328,04
70	547,51	100	1481,19	131,11	236 ,65	3213,49
80	756,63	110	1907,21	185,62	239 ,70	4374,42
90	1019,96	120	2415,23	257,21		
100	1352,27	130	3013,49	348,98		
110	1761,29	140	3711,23	464,02		
120	2256,26	150	4519,73	605,20		
130	2845,66	160	5453,88	775,09		
140	3537,05	170	6534,58	975,42		
150	4336,70	180	7792,33	1207,92		
160	5249,43	190	9272,67	1473,24		
170	6278,40	195	10116,74	1618,26		
180	7425,66	200		1771,47		
185	8042,41					

Das Terpentinöl wird durch die Einwirkung der Wärme gänzlich umgewandelt (vgl. Jahresber. f. 1853, 522; f. 1854, 59). Das Citronenöl zeigte nach dem Erhitzen auf 240° noch den ursprünglichen Siedepunkt, drehte aber nicht mehr die Polarisationsebene des Lichtes.

Quecksilber *)

0°	0,0200	140°	3,059	280°	155,17	420°	2177,53
10	0,0268	150	4,266	290	194,46	430	2533,01
20	0,0372	160	5,900	300	242,15	440	2933,99
30	0,0530	170	8,091	310	299,69	450	3384,35
40	0,0767	180	11,00	320	368,73	460	3888,14
50	0,1120	190	14,84	330	450,91	470	4449,45
60	0,1643	200	19,90	340	548,35	480	5072,43
70	0,2410	210	26,35	350	663,18	490	5761,32
80	0,3528	220	34,70	360	797,74	500	6520,25
90	0,5142	230	45,35	370	954,65	510	7353,44
100	0,7455	240	58,82	380	1136,65	520	8264,96
110	1,0734	250	75,75	390	1346,71		
120	1,5341	260	96,73	400	1587,96		
130	2,1752	270	123,01	410	1863,73		

*) Die Temperaturen in Graden des Luftthermometers.

Regnault hat ferner auch die Spannkraft der Dämpfe einiger condensirten Gase bestimmt, und gefunden :

	Schweflige Säure	Ammoniak	Schwefelwasserstoff
— 78°,2	.	157,95	441,42
— 40	.	528,61	.
— 30	.	876,58	2808,57
— 25	373,79	1112,12	3508,02
— 20	479,46	1397,74	4273,01
— 10	762,49	2149,52	5945,00
0	1165,06	3162,87	7709,27
+ 10	1719,55	4612,19	.
20	2462,05	6467,00	.
30	3431,80	8832,20	.
40	4670,23	11776,42	.
50	6220,01	.	.
60	8123,80	.	.
65	9221,40	.	.

Condensation von Gasen.

Regnault macht noch einige Mittheilungen über die von ihm angewendeten Verfahren zur Condensation von Gasen, namentlich der Kohlensäure, des Schwefelwasserstoffs, des Stickoxyduls, des Ammoniaks (das flüssige Ammoniak zeigt, wie die meisten condensirten Gase, grofse Neigung zum Stofsweise-Sieden); die Verdichtung wird mittelst einer Compressionspumpe unter Anwendung einer Kältemischung bewirkt.

Ueber die Verdichtung von Gasen nur durch Temperaturerniedrigung, unter gewöhnlichem Druck, haben A. Loir und Ch. Drion (1) Mittheilungen gemacht. Treibt man mittelst des Blasbalgs einer Glasbläserlampe gleichzeitig durch mehrere Röhren Luft durch etwa 200 Grm. Aether, so erniedrigt sich die Temperatur der Flüssigkeit innerhalb 4 bis 5 Minuten auf — 34° und erhält sich 15 bis 20 Minuten lang nahezu constant. Bei dieser Temperatur lassen sich erhebliche Mengen Cyan verdichten (die Verdichtung dieses Gases unter gewöhnlichem Druck beginnt bei etwa — 22°; ein schwacher über die Oberfläche des zur Flüssigkeit verdichteten Cyans streichender Luftstrom bewirkt sofortiges Erstarren), und ebenso in kurzer Zeit

(1) Bull. soc. chim., séance du 22 Juin 1860; im Ausz. Phil. Mag. [4] XX, 202.

Condensation von Gasen.

beträchtliche Mengen schwefliger Säure. Chlor verdichtet sich bei — 34° noch nicht, wohl aber, wie auch Ammoniak, bei der (— 50° erreichenden) Temperatur, welche das Durchblasen von Luft durch flüssige schweflige Säure hervorbringt (das verdichtete Ammoniak siedet an freier Luft bei — 35°,7). Läſst man zur Flüssigkeit verdichtetes Ammoniak über Schwefelsäure unter der Glocke der Luftpumpe rasch verdunsten, so kühlt sich das Ammoniak bis auf etwa — 87° ab, bei welcher Temperatur das Ammoniak erstarrt und Kohlensäure unter gewöhnlichem Druck sich zur Flüssigkeit verdichtet. — Dem, was über die Abschwächung der chemischen Verwandtschaft durch Erniedrigung der Temperatur bekannt ist, fügen Loir und Drion noch hinzu, daſs auf — 65° abgekühltes flüssiges Ammoniak sich über concentrirte Schwefelsäure schichtet, ohne Verwandtschaft zu derselben zu zeigen, und daſs erst nach einiger Zeit, und dann mit viel weniger Heftigkeit als zu erwarten wäre, Verbindung zwischen beiden Substanzen eintritt.

Einen Apparat, Ammoniakgas zu condensiren und durch rasche Verdunstung desselben niedrige Temperaturen hervorzubringen, beschrieb Carré (1).

Spec. Wärme von Gasen.

Ueber die specifische Wärme der Gase unter gleichem Druck und bei gleichem Volumen, wie auch über die Beziehungen zwischen spec. Wärme und Zusammensetzung bei zusammengesetzten Gasen, haben H. Buff (2) und R. Clausius (3) theoretische Untersuchungen veröffentlicht, auf welche wir bei den für diesen Bericht einzuhaltenden Grenzen hier nur hinweisen können.

(1) Compt. rend. LI, 1023; Dingl. pol. J. CLX, 23; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 87. Vgl. die Bemerkungen von Tellier, Badin und Hausmann d. ä. in Compt. rend. LII, 142; Dingl. pol. J. CLX, 120. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXV, 301. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 106; vgl. Buff's Bemerkungen Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 120.

Gasabsorption.

Nach A. Terreil und A. Saint-Edme (1) tritt keine Electricitätsentwickelung ein bei der Absorption von Chlorwasserstoffgas, schwefligs. Gas, Kohlensäuregas oder Ammoniakgas durch Kohle und bei der Absorption von schwefligs. Gas, Kohlensäuregas oder Ammoniakgas durch Wasser, wohl aber bei der Absorption von Chlorwasserstoffgas oder Jodwasserstoffgas durch Wasser, der Wasserbildung aus einem Gemische von Sauerstoff- und Wasserstoffgas durch Platinschwarz, wie auch bei der Verbindung von Ammoniakgas mit Chlorwasserstoff- oder schwefligs. Gas und bei der Absorption aller gasförmigen Säuren durch Kalilösung. Terreil und Saint-Edme sind der Ansicht, daſs keine Electricität frei werde bei allen Gasabsorptionen, wo nur eine Verdichtung oder Verflüssigung des Gases statthabe, Electricität hingegen frei werde bei allen Absorptionen, wo gleichzeitig eigentlich chemische Verbindung stattfinde. Doch fanden sie keine Electricitätsentwickelung bei der Absorption von Kohlenoxyd durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung, obgleich für Kohlenoxyd und Kupferchlorür (in salzs. Lösung) die Bildung einer Verbindung nach bestimmten Proportionen angegeben ist (2).

Lösungen.

Eine Mittheilung von W. K. Sullivan (3) über die Löslichkeit von Salzen bei Temperaturen über 100° und über die wechselseitige Einwirkung von Salzen in Lösung enthält nur ein Programm anzustellender Versuche und eine Erörterung dessen, was mit solchen Untersuchungen in Zusammenhang stehen möge.

(1) Compt. rend. LI, 371; Bull. soc. chim., séance du 26 Octobre 1860; J. pharm. [3] XXXVIII, 278. — (2) Jahresber. f. 1856, 402. — (3) Rep. 29. Br. Assoc., Reports, 291.

Lichtbrechungsvermögen von Salzlösungen.

Auf eine Untersuchung von Forthomme (1) über das Lichtbrechungsvermögen von Salzlösungen und hierbei an eine schon 1859 veröffentlichte Untersuchung von Pichot (2) über denselben Gegenstand können wir hier nur hinweisen.

Gefrieren von Lösungen.

L. Dufour (3) hat Untersuchungen über das Gefrieren wässeriger Lösungen ausgeführt. Versuche (4) mit 51 Lösungen von Salzen, Alkalien oder Säuren, wo der Gehalt an gelöster Substanz vor dem Gefrieren und dann sowohl in der flüssig gebliebenen als in der erstarrten Portion bestimmt wurde, ergaben ihm folgende allgemeinere Resultate : Bei dem Gefrieren einer wässerigen Lösung eines festen Körpers tritt niemals eine vollständige Trennung der gelösten Substanz und des Lösungsmittels ein; die Mengen Substanz, die noch in dem Eis oder in dem flüssig gebliebenen Theil enthalten sind, hängen ab von den Umständen, bei welchen das Gefrieren statt hatte, von dem Concentrationsgrad der Lösung u. a.; im Allgemeinen enthält das Eis etwas weniger von der gelösten Substanz, wie die ursprüngliche Lösung. Das Aussehen, die Färbung und das spec. Gewicht des Eises sind bedingt durch die darin enthaltene Substanz (Eis aus Lösungen ist immer spec. schwerer als ganz reines Eis). Die feste Substanz scheint zwischen den Eiskrystallen vertheilt zu sein, aber so fein vertheilt, daſs sich die Vertheilung nicht als solche durch die gewöhnlichen mikroscopischen Hülfsmittel nachweisen läſst. — Bezüglich der Temperaturen, bei welchen Lösungen gefrieren, kam Dufour zu folgenden Ergebnissen : Jede Lösung hat eine bestimmte und

(1) Ann. ch. phys. [3] LX, 307; im Ausz. N. Arch. ph. nat. X, 67. — (2) Compt. rend. XLVIII, 1118; Instit. 1859, 207. — (3) Im Ausz. aus d. Bulletin de la société vaudoise, Nr. 47 in N. Arch. ph. nat. IX, 253. — (4) Die Versuche wurden ausgeführt durch Gefrierenlassen von 40 bis 50 Grm. Lösung, unter stetem Umrühren derselben, in einer Kältemischung.

zwar unterhalb 0° liegende Gefriertemperatur; Lösungen können, ausnahmsweise und mehr oder weniger leicht, auch noch unterhalb des Gefrierpunktes flüssig bleiben (namentlich zeigen dieses Verhalten die Lösungen einiger organischen Substanzen, z. B. der Citronsäure, des Milchzuckers u. a.). Die Erniedrigung des Gefrierpunktes ist für verschieden concentrirte Lösungen derselben Substanz oft dem Gehalt der Lösungen nahezu proportional, ohne daſs dieses indeſs als allgemeines Gesetz gilt (namentlich bei Lösungen von salpeters. Kali, schwefels. Eisen u. a. zeigt sich diese Regelmäſsigkeit nicht). Die Erniedrigung des Gefrierpunktes hängt nicht von dem spec. Gew. der Lösung ab. Sie ist verschieden je nach der Natur der gelösten Substanz; sie tritt im Allgemeinen mehr hervor für Chlorverbindungen und salpeters. Salze als für schwefels. Salze und in diesen drei Gruppen erniedrigen die Ammoniakverbindungen den Gefrierpunkt am beträchtlichsten; bei den Lösungen organischer Substanzen ist die Erniedrigung geringer. Es ergab sich aus den von Dufour angestellten Versuchen keine sicherere Beziehung zwischen der Erniedrigung des Gefrierpunktes der Lösung und der Löslichkeit, der latenten Lösungswärme oder dem Einfluſs der gelösten Substanz auf die Verdunstung des Wassers.

Gefrieren von Lösungen.

Kremers (1) hat seine Untersuchungen über die Aenderungen, welche die Modification des mittleren Volums durch Aenderungen der Temperatur erleidet, fortgesetzt. Wir müssen auch jetzt bezüglich der allgemeineren Betrachtungen, welche Kremers darlegt, auf die Abhandlung verweisen, und können nur die neu mitgetheilten Resultate seiner experimentalen Forschungen hier aufnehmen. Nach diesen erfüllt eine Lösung, welche auf 100 Th. Wasser die über den Columnen stehende Menge

Ausdehnung von Lösungen.

(1) Pogg. Ann. CXI, 60. Vgl. Jahresber. f. 1857, 68; f. 1858, 41; f. 1859, 48.

Ausdehnung von Lösungen.

Salz enthält und bei 19°,5 das angegebene spec. Gew. hat, das Volum bei der letzteren Temperatur = 1 gesetzt, bei den anderen beigesetzten Temperaturen folgende Volume:

	LiJ				
	24,3	50,9	77,2	106,79	155,5
Sp. G.	1,1656	1,3270	1,4646	1,6052	1,7971
0°	0,99533	0,99339	0,99233	0,99170	
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00750	1,00846	1,00890	1,00924	1,00946
60	1,01680	1,01788	1,01842	1,01870	1,01885
80	1,02794	1,02848	1,02871	1,02864	1,02839
100	1,04066	1,04009	1,03953	1,03881	1,03799

	ZnJ				
	30,0	74,4	129,0	173,9	316,6
Sp. G.	1,2340	1,5121	1,7871	1,9746	2,3976
0°	0,99403	0,99053	0,98913	0,98841	0,98736
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00877	1,01157	1,01278	1,01332	1,01392
60	1,01960	1,02461	1,02658	1,02744	1,02815
80	1,03249	1,03914	1,04161	1,04247	1,04269
100	1,04751	1,05522	1,05766	1,05823	1,05756

	MgJ				
	25,5	55,6	76,2	109,6	133,1
Sp. G.	1,1982	1,4045	1,5320	1,7192	1,8340
0°	0,99496	0,99310	0,99262	0,99255	
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00762	1,00846	1,00859	1,00837	1,00803
60	1,01697	1,01780	1,01772	1,01699	1,01628
80	1,02797	1,02806	1,02753	1,02608	1,02482
100	1,04050	1,03918	1,03794	1,03546	1,03354

	CdJ		SrJ				
	41,4	84,9	29,6	60,2	96,9	134,3	174,3
Sp. G.	1,3096	1,5923	1,2342	1,4518	1,6753	1,8783	2,0607
0°	0,99461		0,99389	0,99166	0,99056	0,99028	
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00863	1,01027	1,00854	1,00986	1,01052	1,01052	1,01046
60	1,01985	1,02198	1,01866	1,02042	1,02130	1,02115	1,02076
80	1,03218	1,03523	1,03037	1,03195	1,03255	1,03205	1,03129
100	1,04667	1,04995	1,04340	1,04435	1,04425	1,04314	1,04174

	BaJ				CaJ			
Sp. G.	47,8 1,3696	86,9 1,6251	126,4 1,8526	166,0 2,0487	30,8 1,2377	69,1 1,4905	96,6 1,6529	151,4 1,9168
0°	0,99256	0,99062	0,98988	•	0,99374	0,99111	0,99035	0,99009
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00940	1,01059	1,01099	1,01114	1,00854	1,00998	1,01043	1,01084
60	1,01990	1,02154	1,02211	1,02209	1,01851	1,02048	1,02099	1,02043
80	1,03164	1,03323	1,03357	1,03327	1,02991	1,03151	1,03187	1,03061
100	1,04450	1,04541	1,04520	1,04435	1,04273	1,04340	1,04308	1,04082

Sieden von Salzlösungen.

In einer Abhandlung über die Temperatur der Dämpfe, welche aus siedenden Salzlösungen aufsteigen, erörtert Wüllner (1) die Gründe, wefshalb der aus solchen Salzlösungen aufsteigende Dampf als überhitzter und nicht als gesättigter zu betrachten ist.

Spannkraft des Wasserdampfs aus Lösungen.

Wüllner (2) hat ferner seine Untersuchungen über die Spannkraft des Wasserdampfes aus wässerigen Salzlösungen fortgesetzt (3), und namentlich Lösungen wasserhaltiger Salze untersucht. Er hatte früher (4) bei Versuchen mit verschieden concentrirten Lösungen von schwefels. Natron für dieselbe Temperatur die Verminderungen der Spannkraft den Gehalten an wasserfreiem Salze proportional gefunden, und geschlossen, dafs in diesen Lösungen (wie auch in denen von schwefels. Kupferoxyd) das Salz nicht als mit Krystallwasser verbunden anzunehmen sei. Er fand aber jetzt bei Versuchen mit verschieden concentrirten Lösungen von reinem geschmolzenem Kalihydrat, von eben solchem Natronhydrat und von Chlorcalcium, dafs die Verminderungen der Spannkraft für dieselbe Temperatur hier nicht den Gehalten an KO, HO, an NaO, HO und an CaCl, sondern den Gehalten an KO, 5 HO, an NaO, 4 HO und an CaCl, 6 HO proportional sind. Für diese Körper nimmt er an, dafs sie in den Lösungen mit dem Krystalli-

(1) Pogg. Ann. CX, 387. — (2) Pogg. Ann. CX, 564; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] LX, 245. — (3) Ueber die früheren Untersuchungen vgl. Jahresber. f. 1858, 42 ff. — (4) Daselbst, 45.

Spannkraft des Wasserdampfs aus Lösungen.

sationswasser (nach bestimmten Proportionen) verbunden enthalten seien; für das schwefels. Natron und das schwefels. Kupferoxyd beharrt er dagegen bei der früheren Annahme und nimmt auch, nach neueren Versuchen, für schwefels. Nickeloxydul, salpeters. Kalk und gewöhnliches phosphors. Natron an, da er auch für diese Lösungen die Spannkraftsverminderungen den Gehalten an wasserfreiem respect. krystallisationswasserfreiem Salz proportional fand, daſs diese Salze in wässerigen Lösungen nicht bereits mit Krystallisationswasser verbunden seien. In den folgenden auszugsweise aufgenommenen Tabellen findet sich wie früher für die beigesetzte Temperatur die Spannkraft des reinen Wasserdampfes in Millimetern Quecksilberhöhe angegeben, und (in demselben Maſse ausgedrückt) die Verminderungen der Spannkraft, welche sich bei den Dämpfen aus Lösungen zeigten, die auf 100 Th. Wasser die angegebene Menge (pC.) Substanz von der Zusammensetzung, wie sie die beigefügte Formel ausdrückt, enthielten.

Lösungen von Kalihydrat :

Temp.	Spannkr. Wasserd.	Vermind. d. Spannkr. durch 10 pC. 17,5 „	20 pC. 37,6 „	30 pC. 60,9 „	40 pC. 88,1 „	49 pC. KO, HO 117,5 „ KO, 5 HO
11,7°	10,26	0,50	1,10	2,29	3,19	3,69
25,5	24,26	1,49	2,89	5,08	6,12	8,36
35,7	43,54	2,09	4,37	8,15	12,00	14,57
45,3	72,49	3,93	8,99	15,25	21,17	26,74
55,4	119,74	6,34	12,36	22,43	31,91	38,82
62,6	167,76	8,95	18,64	31,04	43,41	53,78
72,1	254,63	12,15	24,79	44,50	62,38	78,70
99,2	738,50	35,59	—	127,04		

Lösungen von Natronhydrat :

Temp.	Spannkr. Wasserd.	Vermind. durch 10 pC. 17,9 „	20 pC. 38,7 „	30 pC. NaO, HO 63,0 pC. NaO, 4 HO
14,5°	12,30	1,25	2,64	3,84
25,1	23,64	1,79	4,03	6,72
35,7	41,95	3,43	7,36	11,89
45,7	73,95	5,30	12,04	19,33
56,1	123,54	8,85	19,60	31,33
69,4	226,17	16,55	35,61	56,40
83,4	406,25	29,67	63,01	—
99,5	747,50	54,15	114,30	—

Lösungen von Chlorcalcium :

Temp.	Spannkr. Wasserd.	Vermind. durch 7,5 pC. 15,8 „	15 pC. 34,4 „	30 pC. CaCl 83,5 pC. CaCl, 6 HO
16,2°	13,71	0,50	0,97	2,80
26,1	25,06	1,19	2,23	5,22
37,5	48,26	2,18	4,37	9,88
48,7	86,21	3,12	6,93	16,85
60,0	148,79	5,28	11,25	28,70
72,2	256,29	8,68	19,87	49,31
84,8	429,52	14,42	33,10	81,36
99,3	741,28	23,00	53,95	133,51

Lösungen von NiO, SO_3 :

Temp.	Spannkr. Wasserd.	Vermind. durch 10 pC.	20 pC.
48,7°	86,21	1,78	3,12
62,3	165,45	3,26	6,47
74,4	281,90	4,23	9,66
86,5	459,21	8,65	16,01
99,3	741,28	13,20	25,90

Lösungen von

Temp.	Spannkr. Wasserd.	CaO, NO_5 20 pC.	40 pC.	$2NaO,HO,PO_5$: 12,5 pC.	25 pC.
25,0°	23,55	1,50	3,30	—	—
39,8	54,16	3,34	6,77	1,60	2,90
55,7	120,89	7,55	15,00	3,60	7,75
69,4	227,12	14,41	28,05	6,85	12,85
81,6	378,34	—	—	11,00	21,50

Wüllner glaubt aus den von ihm erhaltenen Zahlen allgemein den Schlufs ziehen zu können : dafs diejenigen wasserhaltigen Salze, welche das Wasser stark anziehen, die eigentlich zerfliefslichen Salze, in Verbindung mit ihrem Krystallwasser vermindernd auf die Spannkraft des Wasserdampfes einwirken, während diejenigen, welche weniger innig mit ihrem Krystallwasser sich verbinden, die verwitternden oder beständigen Salze in Bezug auf die Verminderung der Spannkraft des Dampfes als wasserfreie Salze wirken; und dafs letztere Salze in ihren Lösungen als wasserfreie enthalten seien und erst beim Auskrystallisiren sich mit Wasser nach bestimmten Proportionen verbinden.

Uebersättigte Lösungen.

Dafs die gewöhnliche atmosphärische Luft in übersättigte Lösungen von schwefels. Natron geleitet rasches Krystallisiren bewirkt, nicht aber wenn sie vorher durch Baumwolle filtrirt war, und auf was dies beruhe, war der Gegenstand wiederholter in früheren Jahresberichten besprochener Untersuchungen (1). Nach A. Terreil (2) tritt bei dem Einleiten gewöhnlicher (nicht filtrirter) Luft in solche übersättigte Lösungen keine Krystallisation in den letzteren ein, wenn die die Luft zuleitende Glasröhre vorher auf 40 bis 50° erwärmt und in der Lösung selbst erkaltet war, oder wenn das Ende dieser Röhre vor dem

(1) Jahresber. f. 1851, 334; f. 1852, 358 f.; f. 1854, 322; f. 1858, 50 f.; f. 1859, 53. — (2) Compt. rend. LI, 504; Bull. soc. chim., séances du 10 Août et du 26 Octobre 1860; Rép. chim. pure II, 451; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 70.

Uebersättigte Lösungen.

Einführen in die Lösung unter destillirtes Wasser getaucht gewesen war, oder wenn die eingeleitete Luft vorher auf etwa 40° erwärmt wurde. Er gibt weiter noch folgende Resultate seiner Versuche. Alle in übersättigten Lösungen sich lösenden Substanzen bedingen das rasche Krystallisiren der ersteren; aber sie zeigen dieses Vermögen nicht mehr, wenn sie vorher auf etwa 40° erwärmt wurden und vor Luftwechsel geschützt erkalteten. Durch diese Behandlung, auch durch Eintauchen in reines Wasser, verlieren auch die unlöslichen Substanzen, welche in ihrem gewöhnlichen Zustand in übersättigte Lösungen geworfen das rasche Krystallisiren derselben bewirken können, dieses Vermögen. Einige Tropfen Wasser von 0° bewirken bei dem Zusatz zu einer übersättigten Lösung von schwefels. Natron das Krystallisiren derselben nicht, wohl aber ein Stückchen Eis von 0°. Wird ein mit übersättigter Lösung von schwefels. Natron gefüllter Glaskolben mit gestoſsenem Eis oder einer Kältemischung umgeben, so ändert sich die Temperatur der erkaltenden Lösung zwischen 5 und 6° nur sehr langsam, und wenn sie 4°,2 erreicht hat, tritt rasches Krystallisiren unter Wärmeentwickelung ein (ein Erkalten übersättigter Lösungen auf niedrigere Temperaturen ohne Aufhören des Zustandes der Uebersättigung, wie es Loewel (1) gelungen, ist nach Terreil nur in heiſs verschlossenen Gefäſsen und nicht unter gewöhnlichem Druck möglich). Uebersättigte Lösungen erkalten nach Terreil nur sehr langsam, namentlich bemerklich langsamer als reines Wasser unter denselben Umständen. Er neigt dazu, in den übersättigten Lösungen einen Ueberschuſs an gebundener Wärme anzunehmen.

Für die s. g. übersättigten Lösungen des essigs. Natrons hält es Reischauer (2) für wahrscheinlich, daſs sie

(1) Jahresber. f. 1850, 294. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXV, 116 im Ausz. Chem. Centr. 1860, 875; Rép. chim. pure III, 66.

wasserfreies Salz, für die s. g. normal-gesättigten Lösungen, dafs sie krystallwasserhaltiges Salz enthalten. Im leeren Raume über Schwefelsäure entwässertes essigs. Natron nimmt an der Luft ohne wesentliche Aenderung des Ansehens 6 Aeq. Krystallwasser wieder auf; war aber das entwässerte Salz geschmolzen, so zerfliefst es an der Luft unter Aufnahme von bis zu 14 Aeq. Wasser zu einer übersättigten Lösung (diese läfst sich auch durch directes Lösen des geschmolzenen Salzes in Wasser, oder durch Erhitzen des wasserfreien oder des gewöhnlichen krystallisirten essigs. Natrons mit der entsprechenden Menge Wasser auf 100°, oder durch Schmelzen des gewöhnlichen krystallisirten essigs. Natrons in seinem Krystallwasser darstellen), welche bei der Einwirkung harter Körper, namentlich aber durch die kleinste Partikel gewöhnlichen krystallisirten oder nicht geschmolzenen entwässerten essigs. Natrons unter Wärmeentwickelung zum raschen Krystallisiren gebracht wird (das entwässerte essigs. Natron verliert auch schon unter seiner Schmelztemperatur durch längeres Erhitzen auf 100° das Vermögen, in der übersättigten Lösung das rasche Krystallisiren einzuleiten).

Uebersättigte Lösungen.

Unorganische Chemie.

Classification unorganischer Verbindungen.

Bezüglich eines Versuches von Odling (1), die in der organischen Chemie so nützlich angewendete Classification nach Reihen auch auf unorganische Verbindungen, namentlich Säuren und Salze, auszudehnen, müssen wir, was die Specialitäten betrifft, auf die Abhandlung verweisen. Das Princip dieses Versuches ist, chemisch-analoge Wasserstoffverbindungen wie Substitutionsproducte einer und derselben Substanz in Reihen zu schreiben, (so z. B. FlH, ClH, BrH, JH; oder $H_2\Theta$, H_2S, H_2Se, oder NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3 u. s. f.), dann von jedem der Glieder dieser Reihen aus durch Zufügen von 1, 2, 3 o. 4 Θ wieder Reihen zu entwickeln, deren Glieder entweder bereits bekannte Säuren sind oder Lücken in der jetzigen Kenntnifs der chemischen Verbindungen andeuten, und durch Substitution von Metall an die Stelle von Wasserstoff die Formeln der Salze, durch Substitution von Chlor an die Stelle von Wasserstoff die Formeln anderer Verbindungen zu construiren erlauben.

(1) Chem. News I, 220; gekürzt Phil. Mag. [4] XX, 78; Pharm. J. Trans. [2] II, 186; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 376.

Auch bezüglich einer Abhandlung von N. Lavroff (1) über die durch die Formeln $M_4H_6Θ_6$ und $M_2H_4Θ_4$ repräsentirten Metalloxyde müssen wir auf erstere, da sie einen kürzeren Auszug nicht zuläfst, verweisen. Die Formel $M_4H_6Θ_6$ legt Lavroff den Hydraten der Oxyde von Aluminium, Eisen, Chrom u. a. bei und erörtert, wie von dieser allgemeinen Formel ausgehend eine rationelle Classification und eine vereinfachte Nomenclatur der hierhergehörigen Verbindungen und ihrer Derivate möglich sei; die Formel $M_2H_4Θ_4$ ist der Ausgangspunkt für die Classification der Kieselsäure-, Zinnoxyd-, Titansäure- und Zirkonerde - Verbindungen.

Ueber die Metalloxydhydrate hat, zugleich mit der Erörterung dafs sich das Wasser als eine Säure ansehen lasse, auch A. H. Church (2) Betrachtungen veröffentlicht.

Sauerstoff.

H. Sainte-Claire Deville und H. Debray (3) haben die verschiedenen Bereitungsweisen des Sauerstoffs mit Rücksicht darauf, wie sich letzterer am Besten und Wohlfeilsten im Grofsen gewinnen lasse, durchgearbeitet. Sie besprechen namentlich die Darstellung desselben aus schwefels. Zinkoxyd, welches bei nicht viel höherer Temperatur, als die zum Zersetzen des Braunsteins nöthige ist, unter Rücklassung von fein zertheiltem Zinkoxyd ein Gemische von schwefligs. Gas und Sauerstoffgas liefert, oder aus Schwefelsäure, die über Platinblättchen oder Platinschwamm oder selbst Ziegelmassestückchen bei Rothglühhitze tretend ein solches Gasgemische liefert, aus welchem die schweflige Säure durch Absorption mittelst Wsser oder wässerigen Alkalien vollständig entfernt werden kann. Als die wohlfeilste Darstel-

(1) Aus Secoloff u. Engelhardt's russ. Journ. d. Chemie III, Jan. 1860 in Rép. chim. pure II, 442; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 43; vgl. Wurtz' Bemerkungen Rép. chim. pure II, 449. — (2) Chem. News II, 326. — (3) Compt. rend. LI, 822; Instit. 1860, 387; Dingl. pol. J. CLIX, 50; Ann. Ch. Pharm. CXVII, 295; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 19; Chem. News II, 315.

lung von Sauerstoffgas erscheine die aus Schwefelsäure, selbst wenn man die dabei resultirende schweflige Säure (welche übrigens in wässeriger Lösung in die Bleikammern gebracht bei dem gewöhnlichen Betrieb der Schwefelsäurefabrikation neben der durch Verbrennung von Schwefel erzeugten in Schwefelsäure übergeführt werden kann) verloren geben wollte.

Activer und inactiver Sauerstoff.

Darüber, ob das nach Einwirkung von Luft mit oxydirenden Wirkungen ausgestattete Terpentinöl dieselben einem Gehalt an Ozon verdanke (1), hat Houzeau (2) einige Versuche mitgetheilt. Auch er kommt, wie Berthelot (3), zu dem Resultate, dafs in solchem Oel ein Gehalt an freiem Ozon nicht anzunehmen sei. Solches Terpentinöl verliert die oxydirenden Eigenschaften nicht bei dem Verdampfen im leeren Raum; es verliert sie beim Kochen unter gewöhnlichem Druck, aber hierbei wird zugleich ein dem des Oels fast gleiches Volum eines brennbaren Gases, wahrscheinlich Kohlenoxydgas, entwickelt. Terpentinöl absorbirte in 6 Wochen bis zu dem 16fachen von seinem Volum an Sauerstoffgas, ohne damit gesättigt zu sein; die Absorption geht im Sonnenlichte rascher als im Dunkeln vor sich. Indem sich Houzeau dagegen ausspricht, dafs das oxydirende Terpentinöl Ozon gelöst enthalte, äufsert er die Vermuthung, in solchem Oel möge eine noch nicht isolirte Sauerstoffverbindung enthalten sein, bei deren Zersetzung der im Entstehungszustand befindliche Sauerstoff die Oxydationswirkungen ausübe.

In einer Abhandlung über die langsame Oxydation organischer Substanzen durch gewöhnlichen Sauerstoff (4)

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 298; f. 1855, 290 f. — (2) Compt. rend. L, 829; Instit. 1860, 168; J. pr. Chem. LXXXI, 117; im Ann. Rép. chim. pure II, 201; Rép. chim. appliquée II, 158; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 392; Chem. Centr. 1860, 591. — (3) Jahresber. f. 1859, 58. — (4) Verhandl. d. naturforsch. Gesellsch. zu Basel II, 463; aus d. Anzeigen d. k. bayr. Academie in J. pr. Chem. LXXX, 266.

Activer und inactiver Sauerstoff.

beharrt Schönbein bei seiner im vorhergehenden Jahresberichte, S. 60 erwähnten Ansicht, daſs das oxydirende Terpentinöl freien positiv-activen Sauerstoff enthalte (1), und er erörtert, daſs bei der Einwirkung gewöhnlichen Sauerstoffs auf Terpentinöl derselbe zu positiv- und negativ-activem Sauerstoff polarisirt werde, welcher letztere auf das Oel selbst verharzend wirke. Er legt ferner nochmals dar, daſs eine solche Polarisation des Sauerstoffs auch bei der Einwirkung desselben auf Aether und auf Bittermandelöl stattfinde; namentlich mit der letzteren Substanz ausgeführte Versuche theilt er noch (2) zur Aufklärung der Frage mit, ob positiv- oder negativ-activer Sauerstoff auf inactiven Sauerstoff chemisch inducirend einzuwirken vermöge, und er hält es nach diesen Versuchen für wahrscheinlich, daſs positiv-activer Sauerstoff (auch der im Wasserstoffhyperoxyd enthaltene) ebenso wie gewisse Metalle (3) auf gewöhnlichen Sauerstoff activirend einwirke. — Ueber das Verhalten des Sauerstoffs zur Pyrogallussäure (4) theilt Schönbein mit, daſs negativ-activer Sauerstoff sowohl in freiem Zustande als Ozon wie auch in Verbindungen (den s. g. Ozoniden) auf die Pyrogallussäure kräftigst oxydirend einwirkt, positiv-activer Sauerstoff in seinen Verbindungen (den s. g. Antozoniden, z. B. im Wasserstoffhyperoxyd) auf Pyrogallussäure nicht einwirkt, gewöhnlicher (inactiver) Sauerstoff sie nicht im festen Zustand sondern nur unter Mitwirkung von Wasser und dann

(1) Bemerkungen Löwenthal's, dahin gehend, daſs bei der Einwirkung von oxydirend wirkendem Terpentinöl auf übermangans. Kali oder chroms. Kali der in Terpentinöl gelöste Sauerstoff nicht, wie Schönbein meinte, zu inactivem sondern zu activem Sauerstoff katalysirt werde, vgl. in J. pr. Chem. LXXIX, 476. — (2) Verhandl. d. naturforsch. Gesellsch. zu Basel II, 472; aus d. Anzeigen d. k. bayr. Acad. in J. pr. Chem. LXXX, 275. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1859, 63. — (4) Verhandl. d. naturforsch. Gesellsch. zu Basel II, 477; aus d. Anzeigen d. k. bayr. Academie in J. pr. Chem. LXXXI, 1; Chem. Centr. 1860, 977.

Activer und inactiver Sauerstoff.

unter gleichzeitiger Polarisation (Bildung von negativ-activem Sauerstoff, welcher die Säure oxydirt, und von positiv-activem, welcher als Wasserstoffhyperoxyd auftritt) oxydirt. Der Pyrogallussäure verhalten sich bezüglich der Einwirkung von negativ- und von positiv-activem oder von inactivem Sauerstoff die Gerbsäure und die Gallussäure analog. Auch bei der Oxydation des Indigweifses bei Gegenwart von Alkalien findet nach Schönbein (1) Polarisation des gewöhnlichen Sauerstoffes, Oxydation der organischen Substanz durch den entstehenden negativ-activen und Bildung von Wasserstoffhyperoxyd durch den entstehenden positiv-activen Sauerstoff statt. Ebenso wie es für die Pyrogallussäure angegeben wurde, verhält sich gegen die verschiedenen Arten Sauerstoff nach Schönbein auch das Hämatoxylin und das Anilin (2).

Im Anschlufs an seine früheren Mittheilungen (3), wonach übermangans. Kali oder chroms. Kali den in Wasser absorbirten Sauerstoff disponiren kann, auf Zinnchlorür oder schweflige Säure oxydirend einzuwirken, hat Löwenthal (4) weitere Versuche mit Zinnchlorür darüber angestellt, wie weit die Indifferenz des gewöhnlichen Sauerstoffs sich erstreckt und welche Körper, und bei welchen Temperaturen, ihn zu activem umwandeln. Er fand, dafs ein in Zinnchlorürlösung 40 Minuten lang geleiteter starker Luftstrom auf das Zinnchlorür nicht einwirkt; dafs Brom, Chlor, Jod den gewöhnlichen Sauerstoff nicht activ zu machen vermögen, dafs sich Chlorkalk ebenso verhält, dafs aber chlorige Säure und Unterchlor-

(1) Verhandl. d. naturforsch. Gesellsch. zu Basel II, 493; aus d. Anzeigen d. k. bayr. Academie in J. pr. Chem. LXXXI, 14; Chem. Centr. 1860, 984. — (2) Verhandl. d. naturforsch. Gesellsch. zu Basel II, 498 u. 502; aus d. Anzeigen d. k. bayr. Acad. in J. pr. Chem. LXXXI, 257 u. 261; Chem. Centr. 1861, 161 u. 163. — (3) Jahresber. f. 1859, 683. — (4) J. pr. Chem. LXXIX, 473; im Ausz. Rép. chim. pure II, 309.

Activer und inactiver Sauerstoff.

säure, ferner auch phosphors. Manganoxyd ebenso wie übermangans. Kali den Sauerstoff activ machen. Bezüglich des Verhaltens der Molybdänsäure und der Wolframsäure sind die Versuche noch nicht als abgeschlossen zu betrachten. Der Sauerstoff wird durch übermangans. Kali bei 4° eben so rasch und leicht wie gegen 40° activ gemacht. Nach Löwenthal läfst sich bei der Anstellung dieser Versuche freier activer Sauerstoff nachweisen, und hat dieser die Eigenschaft, wieder anderen gelösten Sauerstoff activ zu machen. Löwenthal ist der Ansicht, dafs durch diese Versuche zu den von Schönbein nachgewiesenen allotropischen Zuständen des Sauerstoffs noch ein neuer gefügt werde.

Die Ansichten Schönbein's über die Polarisation des Sauerstoffs, das Auftreten gegensätzlicher Zustände (1) desselben und die Existenz s. g. Ozonide (Verbindungen mit negativ-activem) und Antozonide (Verbindungen mit positiv-activem Sauerstoff) — Ansichten, die im Jahresber. f. 1858, S. 58 ff. und im Jahresber. f. 1859, S. 60 ff. besprochen wurden und auf welche im Vorhergehenden mehrfach Bezug genommen ist — sind von Weltzien (2) bestritten worden. Letzterer legt dar, dafs die von Schönbein angegebenen und ihm zur Stütze jener Ansichten dienenden Reactionen der s. g. Ozonide und Antozonide sich durch doppelte Zersetzung bei Annahme gewisser Lagerungen der Atome im Molecul eben so genügend erklären lassen als andere. Die s. g. Hyperoxyde, welche mit Salzsäure Chlor und mit Sauer-

(1) Es wurde schon im Jahresber. f. 1858, S. 58 an frühere, im Jahresber. f. 1850, S. 248 u. 296 besprochene Betrachtungen Brodie's erinnert, nach welchen dasselbe Element in Verbindungen in gegensätzlichen Zuständen enthalten sein kann, die sich bei der Ausscheidung desselben im freien Zustande ausgleichen. Auszugsweise sind Brodie's Untersuchungen jetzt auch noch in Ann. ch. phys. [3] LX, 227 aufgenommen. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXV, 121; Ann. ch. phys. [3] LIX, 105; Rép. chim. pure II, 198.

Activer und inactiver Sauerstoff.

stoffsäuren Sauerstoff entwickeln (Schönbein's Ozonide), betrachtet Weltzien als Verbindungen, die dem Typus Wasser angehören, und zwar als Salze mit einem leicht reducirbaren Säureradical; das s. g. Manganhyperoxyd z. B. als mangans. Manganoxydul $\left.\begin{matrix}MnO_3\\Mn\end{matrix}\right\}O_2$. Von der anderen Gruppe von Hyperoxyden (Schönbein's Antozoniden) betrachtet Weltzien genauer das Wasserstoffhyperoxyd, welchem er die Formel $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_4$ giebt. Wir müssen bezüglich der zahlreichen Beispiele, an welchen Weltzien erläutert wie er auf diese Grundlagen hin die verschiedenen Reactionen dieser Körper erklärt, auf die Abhandlung selbst verweisen, und heben nur noch hervor, dafs Weltzien, der von Clausius (1) vertheidigten Ansicht entgegen, es für wahrscheinlich hält, das Ozon habe aus zwei Atomen gewöhnlichen Sauerstoffs bestehende Molecule.

Ozon.

Ueber eine Vorrichtung, die Luft auf einen Ozongehalt zu prüfen, die Vortheile, welche Calico-Probestreifen vor solchen aus Papier bieten, und einige ozonometrische Beobachtungen hat E. J. Lowe (2) Mittheilungen gemacht.

Der bei dem Zerkleinern eigenthümlich riechende Flufsspath von Wölsendorf in der bayr. Oberpfalz, in welchem ein Gehalt an unterchloriger Säure angenommen worden war (3), enthält nach Schrötter (4) nicht diese sondern Ozon (5). Der darin enthaltene riechende Stoff macht Jod aus Jodkalium, Chlor aus Chlornatrium frei.

(1) Jahresber. f. 1858, 61. — (2) Lond. R. Soc. Proc. X, 531. — (3) Jahresber. f. 1858, 788 f. — (4) Wien. Acad. Ber. XLI, 725; Pogg. Ann. CXI, 561; N. Jahrb. Pharm. XIV, 220; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 790; Ann. ch. phys. [3] LXII, 112; Phil. Mag. [4] XX, 515. — (5) Nach Schönbein (Phil. Mag. [4] XXI, 88; N. Arch. ph. nat. X, 269) ist in diesem Flufsspath nicht gewöhnliches Ozon sondern entgegengesetzt activer Sauerstoff, Antozon, enthalten.

Ozon.

Wird das Mineral erhitzt, so stöfst es vorübergehend Ozongeruch aus, und stark erhitzt gewesene Stücke zeigen an der Stelle der ursprünglichen dunkelblauen eine blafsröthliche Färbung und nicht mehr den eigenthümlichen Geruch (doch läfst sich das Mineral in schmelzendem Paraffin selbst bis 310° erhitzen, ohne Veränderung zu zeigen, und giebt dann beim Zerkleinern noch den ursprünglichen Ozongeruch). Als das Mineral in einem langsamen Strome trockener Luft erhitzt wurde, welcher dann über glühende Porcellanstücke und durch eine Jodkaliumstärkelösung strich, trat in dieser keine Färbung ein. Aus der Ermittelung des bei dem Zerreiben des Minerals unter Jodkaliumlösung in Freiheit gesetzten Jods schliefst Schrötter, dafs der Ozongehalt dieses Flufsspaths bis gegen 0,02 pC. beträgt. Stücke dieses Flufsspaths zeigten sich fähig, bei längerem Ueberleiten stark ozonisirter Luft Ozon zu absorbiren; Bimssteinstücke zeigten auch dieses Vermögen. Schrötter theilt noch mit, dafs auch in Joachimsthal ein blauer erdiger Flufsspath vorkommt, welcher beim Zerreiben, und noch stärker als der von Wölsendorf, Geruch zeigt.

F. P. Le Roux (1) hat die (schon früher (2) angegebene) Beobachtung mitgetheilt, dafs ein in der Luft electrisch-glühender Platindraht Ozonbildung bewirkt. Nach E. Saint-Edme (3) aber sind die Reactionen, zu welchen die Luft durch die Einwirkung eines electrischglühenden Platindrahts befähigt wird, nicht auf der Bildung von Ozon, sondern auf der einer höheren Oxydationsstufe des Stickstoffs beruhend.

Andrews und Tait (4) haben die bezüglich des Ozons von Anderen und von ihnen selbst erhaltenen Resul-

(1) Compt. rend. L, 691; Instit. 1860, 115; Phil. Mag. [4] XIX, 408. Vgl. auch eine auf diese Art von Ozonbildung bezügliche Wahrnehmung von G. Gore in Phil. Mag. [4] XXI, 320. — (2) Jahresber. f. 1856, 265. — (3) Compt. rend. LII, 408. — (4) Chem. News I, 282; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 372.

tate resumirt, und geben abermals kurz an (1), dafs nach neueren Versuchen von ihnen die den Uebergang des gewöhnlichen Sauerstoffs in Ozon begleitende Volumverminderung noch viel gröfser zu sein scheine, als sie früher (2) gefunden haben.

Wasserstoff. Osann (3) hat bezüglich der von ihm in dem electrolytisch ausgeschiedenen Wasserstoff angenommenen, als Ozon-Wasserstoff bezeichneten activen Modification des Wasserstoffs (4) neue Versuche ausgeführt, deren Resultate mit den früher angegebenen übereinstimmen. Er sieht sich jetzt zu dem Schlusse berechtigt, der Ozon-Wasserstoff habe ein von dem des gewöhnlichen Wasserstoffs verschiedenes Atomgewicht (etwa 0,66), und kommt auch wieder zu seiner früheren Ansicht (5) zurück, auch der Ozon-Sauerstoff habe ein von dem des gewöhnlichen Sauerstoffs verschiedenes Atomgewicht (er berechnet dieses jetzt aus mehreren Versuchen zu 4,1 bis 4,7).

Wasser. L. Dufour (6) bestimmte das spec. Gew. des Eises durch die Herstellung einer Flüssigkeit (einer auf — 8 bis — 10° abgekühlten Mischung aus Alkohol und Wasser), in welcher luftfreies Eis gerade schwebt, und Ermittelung des spec. Gew. dieser Flüssigkeit. Er fand so das spec. Gew. des Eises zwischen 0,922 und 0,914, im Mittel von 22 sehr nahe übereinstimmenden Versuchen = 0,9175, wonach sich das Wasser im Moment des Gefrierens fast genau um $^1/_{11}$ ausdehnt.

(1) Auch in der S. 31 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1857, 78. — (3) J. pr. Chem. LXXXI, 20; aus d. Verhandl. d. phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg in Chem. Centr. 1860, 665; im Ausz. Rép. chim. pure III, 174. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1858, 64 ff. und die hier citirten früheren Berichte; Jahresber. f. 1859, 66. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1849, 223; f. 1851, 299; f. 1852, 304. — (6) N. Arch. ph. nat. VIII, 89; im Ausz. Compt. rend. L, 1039; Ann. ch. phys. [3] LIX, 506; J. pharm. [3] XXXVIII, 119; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 451; Phil. Mag. [4] XX, 248.

Wasser.

Auf das Zusammenfrieren zweier Eisstücke von 0° und die Erklärung dieser Thatsache (1) bezügliche Mittheilungen haben J. Thomson (2), Faraday (3) und E. W. Brayley (4) gemacht; wir müssen auf die Abhandlungen selbst verweisen.

Das Gleiche müssen wir für W. Fairbairn und Th. Tate's (5) Untersuchungen über das spec. Gewicht des Wasserdampfes bei allen Temperaturen und das Gesetz, nach welchem überhitzter Dampf sich ausdehnt, und für J. Stefan's (6) theoretische Untersuchungen über die spec. Wärme des Wasserdampfes.

Eine Mittheilung von H. C. Sorby (7) über die Wirkung, welche Wasser in Glasröhren eingeschmolzen bei längerem (mehrmonatlichem) Erwärmen auf 75 bis 150° auf das Glas und auf zugleich eingeschlossene andere Substanzen ausübt, enthält grofsentheils schon früher bekannte Resultate. Kronglas wird von Wasser am allerwenigsten, bleihaltiges Flintglas wie auch böhmisches Glas schon unter 100° leichter angegriffen (durch wenig Wasser stärker als durch eine gröfsere Menge desselben unter gleichen Umständen; starke Salpetersäure wirkt bei 145 bis 150° auf Flintglas kaum ein) und zu einer weifsen krystallinischen Substanz umgewandelt. Holz wird bei einmonatlicher Einwirkung von Wasser bei etwa 145° in

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 69 f.; f. 1859, 67. — (2) Rep. 29. Br. Assoc., Not. and Abstracts, 23; Lond. R. Soc. Proc. X, 152; Phil. Mag. [4] XIX, 391; Ann. ch. phys. [3] LX, 247. — (3) Lond. R. Soc. Proc. X, 440; Phil. Mag. [4] XXI, 146; N. Arch. ph. nat. IX, 222; Pogg. Ann. CXI, 647. — (4) Lond. R. Soc. Proc. X, 450. — (5) Rep. 29. Br. Assoc., Not. and Abstracts 233; aus d. Civil Engineer and Architects Journ., Nov. 1859, 365 in Dingl. pol. J. CLV, 1. Ferner Lond. R. Soc. Proc. X, 469; Phil. Mag. [4] XXI, 230; aus d. Rep. 30. Br. Assoc. durch d. Civil Engineer and Architects Journ., Aug. 1860, 230 in Dingl. pol. J. CLVII, 406; N. Arch. ph. nat. IX, 153. Vgl. Clausius' Bemerkungen Compt. rend. LII, 706. — (6) Pogg. Ann. CX, 593. — (7) Compt. rend. L, 990.

Wasser. zugeschmolzenen Röhren zu einer schwarzen glänzenden Masse; gleichzeitig wird ein Gas frei und das Wasser wird essigsäurehaltig. Durch längeres Erhitzen von krystallisirten chemischen Verbindungen mit Lösungen anderer Substanzen in zugeschmolzenen Röhren lassen sich nach Sorby viele Pseudomorphosen künstlich darstellen; Genaueres über die von ihm angewendeten Verfahren hat er noch nicht angegeben.

O. L. Erdmann (1) hat von Rentzsch und Förster angestellte Versuche über die hygroscopischen Eigenschaften einiger pulverförmiger Körper mitgetheilt. Wir können hier nur hervorheben, daſs sich unter den untersuchten Körpern das Eisenoxyd vorzugsweise hygroscopisch erwies, das gewöhnlich als sehr hygroscopisch betrachtete Kupferoxyd aber, wenn stark geglüht, weniger als mehrere andere Körper, und namentlich auch weniger als das chroms. Bleioxyd und das reine Bleioxyd (2).

Im Anschluſs an seine früheren Untersuchungen (3), nach welchen bei dem Uebergang von Wasser aus dem freien Zustand in den Zustand als Constitutionswasser stets Volumverminderung eintreten soll, hat Ch. Tissier (4) untersucht, ob das Wasser im freien Zustand oder als Krystallisationswasser auch verschiedene Volume erfülle. Da er die Volumveränderung einer Lösung von schwefels. Natron zwischen 25° (wo in ihr NaO, SO_3 + 10 HO als gelöst anzunehmen) und 50° (wo in ihr NaO, SO_3 als gelöst anzunehmen) nicht gröſser fand, als der Ausdehnung des in ihr enthaltenen Wassers entspricht, folgert er, daſs das Freiwerden oder Binden von Krystallisationswasser keine Volumveränderung bedinge.

(1) J. pr. Chem. LXXXI, 180; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 62. — (2) Ueber das Absorptionsvermögen des Bleioxyds für Feuchtigkeit und Kohlensäure aus der Luft vgl. Förster's Versuche in J. pr. Chem. LXXXII, 317. — (3) Jahresber. f. 1859, 45 f. — (4) Instit. 1860, 281.

Wässerige Säuren von constantem Siedepunkt.

H. E. Roscoe (1) hat Untersuchungen über die Zusammensetzung wässeriger Säuren von constantem Siedepunkt ausgeführt. Man nahm früher an, dafs bei solchen Säuren ein constanter Siedepunkt, und das Constantbleiben der Zusammensetzung der Säure bei der Destillation bei dieser Temperatur, für die Existenz einer wahren Verbindung nach bestimmten Proportionen spreche; dafs diese Annahme eine irrige sein kann, zeigten zuerst, wie im vorhergehenden Jahresberichte, S. 103 besprochen wurde, Roscoe und Dittmar durch den Nachweis, dafs der Chlorwasserstoffgehalt der wässerigen Salzsäure von constantem Siedepunkt und bei dem Sieden constant bleibender Zusammensetzung je nach dem Druck, unter welchem das Sieden vor sich geht, wechselt. Roscoe hat jetzt in ähnlicher Weise dargethan, dafs auch andere wässerige Säuren von constantem Siedepunkt keine wirklichen Hydrate, sondern nur Gemische von Säure und Wasser sind, deren Bestandtheile bëi der Siedetemperatur in dem nämlichen Verhältnisse in Dampf übergehen, in welchem sie in der Flüssigkeit enthalten sind.

Für *Salpetersäure* fand es Roscoe bestätigt, dafs bei dem Kochen von Säure von verschiedener Concentration unter gewöhnlichem Druck ein Rückstand von constanter Zusammensetzung und constantem Siedepunkt (120°,5 bei 735^{mm} Barometerstand; das spec. Gew. ist 1,414 bei 15°,5) bleibt; den Gehalt dieses Rückstands an NO_6H fand er = 68,0 pC., keinem einfacheren Aequivalentverhältnifs entsprechend (für $NO_6H + 3HO$ berechnen sich 70, für $NO_6H + 4HO$ 63,6 pC. NO_6H). Unter wechselndem Druck ist die Zusammensetzung dieses bei constanter Temperatur siedenden Rückstandes selbst wechselnd; der Procentgehalt desselben an NO_6H ist z. B. für 70^{mm} Queck-

(1) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 146; Ann. Ch. Pharm. CXVI, 203; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 445; Anzeige der Untersuchung Chem. Centr. 1861, 159.

Wässerige Säuren von constantem Siedepunkt.

silberdruck (der Siedepunkt liegt dann bei 65 bis 70°) = 66,7 etwa, für 150mm = 67,6, für 1220mm = 68,6. — Versuche, wie sich wässerige Salpetersäure beim Durchleiten trockener Luft bei verschiedenen Temperaturen verhalte, ergaben, dafs es für jede wässerige Salpetersäure eine gewisse Temperatur giebt, bei welcher Säure und Wasser in demselben Verhältnifs verdampfen, in dem sie in der Flüssigkeit enthalten sind; für eine Säure mit 66,2 pC. NO_6H ist z. B. diese Temperatur 100°, für eine mit 64,5 pC. 60°, während bei gewöhnlicher Temperatur (13° im Mittel) eine 64,0 pC. enthaltende Säure unverändert verdampft. — Roscoe betrachtet es als kaum möglich, chemisch reines Salpetersäurehydrat NO_6H frei von anderen Oxyden des Stickstoffs darzustellen. Möglichst starke Säure (1), durch Durchleiten trockener Kohlensäure oder Luft von niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs befreit, ergab 99,47 bis 99,80 pC. NO_6H; letztere Säure ergab nach 7stündigem Durchleiten ganz trockener Luft bei 15°, wo $^3/_4$ der Säure sich verflüchtigt hatten, im Rückstand nur noch 98,77 pC., so dafs also schon bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung von NO_6H zu niederen Oxyden des Stickstoffs und Wasser statt zu haben scheint; bei dem Erhitzen der 99,8 procentigen (ganz farblosen) Säure bis zum Sieden färbte sie sich sehr dunkel, und nachdem $^3/_4$ übergegangen waren und der Rückstand wieder farblos geworden war, enthielt dieser jetzt noch 95,80 pC. NO_6H.

Für wässerige *Schwefelsäure* bestätigte Roscoe das von Marignac (2) gefundene Resultat, dafs der bei dem Einkochen von verdünnterer oder von rauchender Säure bleibende Rückstand von constantem Siedepunkt und constanter Zusammensetzung nicht SO_4H ist, sondern nur

(1) Millon's Angabe, dafs, wenn Salpetersäure mittelst Schwefelsäure concentrirt wird, erstere nur schwierig ganz frei von letzterer bei der Rectification zu erhalten sei, fand Roscoe nicht bestätigt. — (2) Jahresber. f. 1853, 325.

Wässerige Säuren von constantem Siedepunkt.

98,4 bis 98,8 pC. SO_4H enthält (1). — Bezüglich der *Chlorwasserstoffsäure* erinnert Roscoe an die von ihm und Dittmar schon früher gefundenen Ergebnisse (2). — Schwächere oder stärkere *Bromwasserstoffsäure* läfst bei dem Einkochen unter gewöhnlichem Druck einen (bei 126° für 760mm Druck siedenden) Rückstand von constanter Zusammensetzung mit 47,8 pC. BrH (Bineau hatte diesen Rückstand als BrH + 10HO betrachtet, welcher Formel 47,4 pC. BrH entsprechen), bei dem Einkochen unter einem Druck von 1952mm Quecksilberhöhe aber einen (unter diesem Druck bei 153° siedenden) Rückstand von constanter Zusammensetzung mit 46,3 pC. BrH. Auch bei dem Durchleiten trockener Luft durch wässerige Bromwasserstoffsäure bei verschiedenen Temperaturen ist der Gehalt an Bromwasserstoff, welchen die rückständige Säure allmälig annimmt und dann behält, ein wechselnder : bei 16° 51,7, bei 100° 49,4 pC. BrH. — Schwächere oder stärkere *Jodwasserstoffsäure* läfst bei dem Einkochen (zur Vermeidung von Zersetzung in einer Wasserstoffatmosphäre) unter gewöhnlichem Druck einen (bei 127° für 774mm Druck siedenden) 57,0 pC. JH enthaltenden Rückstand (die von Bineau für diesen Rückstand angenommene Formel JH + 11HO würde nur 56,4 pC. JH erfordern). Leitet man trockenes Wasserstoffgas durch schwächere oder stärkere Jodwasserstoffsäure bis der Rückstand die Zusammensetzung nicht mehr ändert, so enthält die so bei 15 bis 19° rückständig bleibende Säure 60,3 bis 60,7, die bei 100° rückständig bleibende Säure 58,2 bis 58,5 pC. JH. — Bei dem Einkochen stärkerer oder schwächerer *Fluorwasserstoffsäure*

(1) Nach Playfair (Chem. News III, 19; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 108) giebt das s. g. Schwefelsäurehydrat SO_4H o. SO_3, HO erst oberhalb 290° wasserfreie Schwefelsäure aus, und kann die durch stärkeres Erhitzen geschwächte Säure durch mehrstündiges Erhitzen auf 290° wieder zu SO_3, HO mit dem spec. Gew. 1,848 gemacht werden. — (2) Jahresber. f. 1859, 103 f.

änderte sich die Zusammensetzung derselben, bis der Rückstand 36 bis 38 pC. FlH enthielt (constante Zusammensetzung konnte bei diesen Versuchen, wo die wässerige Säure in offenem Platingefäfs eingekocht wurde und die Herstellung stets ganz gleicher Umstände schwierig war, nicht erhalten werden). Stärkere oder schwächere Flufssäure ändert bei gewöhnlicher Temperatur über Aetzkalk verdunstend ihre Zusammensetzung, bis die rückständige Säure 32,5 pC. FlH enthält.

Wasserstoffhyperoxyd.

Ueber die Darstellung des Wasserstoffhyperoxyds nach dem Pelouze'schen Verfahren, aus Baryumhyperoxyd und Fluorsiliciumwasserstoffsäure, bemerkt Schönbein (1), dafs einerseits dem sich ausscheidenden Fluorsiliciumbaryum Wasserstoffhyperoxyd hartnäckig anhängt, andererseits in dem filtrirten wässerigen Wasserstoffhyperoxyd erheblich viel Fluorsiliciumbaryum gelöst ist, so dafs sich nach jenem Verfahren kein reines Wasserstofthyperoxyd erhalten läfst.

Nach A. Riche (2) wird das Wasserstoffhyperoxyd durch concentrirte Schwefelsäure unter Entwickelung von Sauerstoffgas, welches in erheblichem Grade ozonhaltig ist, zersetzt (er betrachtet diese Thatsache als Schönbein's Ansichten über den Zustand des Sauerstoffs im Wasserstoffhyperoxyd widersprechend), während das bei der Einwirkung von concentrirter Kalilauge auf Wasserstoffhyperoxyd sich entwickelnde Sauerstoffgas ozonfrei ist.

Bezüglich des Verhaltens des Wasserstoffhyperoxydes zur Chromsäure theilt Schönbein (3) mit, dafs bei successivem Zusatz von ganz reinem, keine Spur einer freien Säure enthaltendem wässerigem Wasserstoffhyperoxyd zu reiner verdünnter Chromsäurelösung diese sich erst schmutzig

(1) Verhandl. d. naturforsch. Gesellsch. zu Basel II, 520; aus d. Anzeigen d. k. bayr. Academie in J. pr. Chem. LXXX, 280. — (2) Bull. soc. chim., séance du 11 Mai 1860. — (3) Verhandl. d. naturforsch. Gesellsch. zu Basel II, 455; aus d. Anzeigen d. k. bayr. Academie in J. pr. Chem. LXXX, 257; Rép. chim. pure III, 36.

Wasserstoffhyperoxyd.

grün, dann tief violett färbt und nun die Mischung unter Entwickelung von gewöhnlichem Sauerstoffgas allmälig gelb wird, um bei noch weiterem Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd sich unter Sauerstoffentwickelung und Trübung (Ausscheidung eines gelben Chromoxyds) zu entfärben; die früher (1) hervorgehobene vorübergehende lasurblaue Färbung bei der Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Chromsäure zeigt sich nur bei der Anwesenheit von (vielen unorganischen und auch einigen organischen) freien Säuren.

Dem bereits darüber Bekannten, dafs das Wasserstoffhyperoxyd reducirend wirken kann (2), hat Lenssen (3) folgende Beobachtungen hinzugefügt. Wasserstoffhyperoxyd wandelt Jod in alkalischer Lösung zu Jodwasserstoffsäure um (eine mit Jodstärkmehl gefärbte Lösung von kohlens. Natron wird durch Wasserstoffhyperoxyd wie durch schweflige Säure entfärbt) und Ferridcyankalium in alkalischer Lösung zu Ferrocyankalium; aber in saurer Lösung oxydirt das Wasserstoffhyperoxyd Brom- oder Jodwasserstoff zu Brom oder Jod und Wasser, Chlorwasserstoffsäure zu freiem Chlor oder unterchloriger Säure, und wandelt Ferrocyanwasserstoffsäure in Ferridcyanwasserstoffsäure um. In saurer Lösung wird Eisen- oder Kupfer- oder Quecksilberoxydul durch Wasserstoffhyperoxyd sofort zu Oxyd

(1) Jahresber. f. 1859, 63. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 57 ff.; f. 1859, 61 ff. — (3) J. pr. Chem. LXXXI, 276. Lenssen's Mittheilung schliefst sich an seine frühere über Oxydations- und Reductionsanalysen an (Jahresber. f. 1859, 655; vgl. Löwenthal's Bemerkungen im J. pr. Chem. LXXIX, 478), wo er die Reductions- und Oxydationsmittel, welche bei der Reduction oder Oxydation eine Säure bilden und daher die Gegenwart eines Alkali's verlangen, als alkalipathische Agentien, die bei der Reduction oder Oxydation in eine Base übergehenden und daher die Gegenwart einer Säure verlangenden Agentien hingegen als acidipathische bezeichnete. In der oben besprochenen Abhandlung, wo Lenssen die alkalipathischen Oxydationsagentien im Allgemeinen bespricht, erörtert er aufser dem Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds als Oxydationsmittels in alkalischer Lösung auch noch das des Ferridcyankaliums, des Jods, Broms und Chlors und der unterchlorigen Säure.

umgewandelt. Oxyde, welche in alkalischer Lösung begierig sind Sauerstoff aufzunehmen, um in Säuren überzugehen, werden durch Wasserstoffhyperoxyd oxydirt; in der Lösung von Chromoxyd in Weinsäure und Aetznatron entsteht auf diese Art Chromsäure, aus schwefliger Säure Schwefelsäure. Aber die Säuren, welche in saurer Lösung geneigt sind zu basischen Oxyden reducirt zu werden die sich dann mit der vorhandenen Säure vereinigen können, werden in saurer Lösung durch Wasserstoffhyperoxyd reducirt; so Mangansäure zu Manganoxydul, Chromsäure zu Chromoxyd.

Kohlenstoff.

Zu der im vorhergehenden Jahresber., S. 68 ff. besprochenen Untersuchung Brodie's über das Atomgewicht des Graphits hat Marignac (1) Bemerkungen veröffentlicht, in welchen er hervorhebt, daſs es für die von Brodie beschriebenen Verbindungen nicht auſser Zweifel gesetzt ist, daſs sie den Kohlenstoff als Graphit in sich enthalten, und daſs damit auch die Beilegung eines besonderen Atomgewichtes an den Graphit nicht genügend gerechtfertigt, übrigens auch die Analogie der s. g. Graphitsäure mit der von Buff und Wöhler als $Si_2H_2O_5$ betrachteten Siliciumverbindung unerwiesen ist.

Nach Millon (2) wird die bei 320° erhaltene Holzkohle durch Alkalien unter Zutritt der Luft (rasch durch schmelzendes Kalihydrat, langsam selbst durch verdünntes wässeriges kohlens. Alkali) zu einer sich wie eine Säure verhaltenden, den Humuskörpern analogen, in Wasser unlöslichen, in Ammoniak und in Alkalien löslichen Substanz.

Kohlensäure.

Bezüglich der Angaben über die Reduction der Kohlensäure durch glühendes Kupfer zu Kohlenoxyd (3) fand Lautemann (4) bei Wiederaufnahme seiner früheren Versuche, daſs, wo solche Reduction der Kohlensäure sich

(1) N. Arch. ph. nat. VIII, 85. — (2) Compt. rend. LI, 249; Instit. 1860, 278; ausführlicher J. pharm. [3] XXXVIII, 248. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1858, 596 ff. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 238; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 396; Rép. chim. pure II, 163.

zeigt, sie nicht durch poröse Beschaffenheit des Kupfers, sondern, wie Perrot angegeben, durch Verunreinigungen des Kupfers veranlafst wird.

Kohlensäure.

Barratt (1) hat über die kohlens. Salze der Oxyde R_2O_3, bezüglich deren nicht übereinstimmende Angaben (2) vorliegen, neue Untersuchungen ausgeführt. Er fand den durch kohlens. Natron in einer Lösung von Chloraluminium hervorgebrachten Niederschlag, nach Waschen, Trocknen, Anreiben mit Wasser, nochmaligem Waschen und Trocknen über Schwefelsäure, aus kohlensäurefreiem Thonerdehydrat bestehend; für das kohlens. Chromoxyd Bestätigung der von Lefort (3) und Wallace (4) erhaltenen Resultate; für den aus Eisenchloridlösung durch kohlens. Ammoniak gefällten Niederschlag nach dem Trocknen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur die Zusammensetzung $3Fe_2O_3$, CO_2 + 8HO (die Hälfte des Wassergehaltes entweiche bei 100°).

Bor. Borsäure.

Ueber das Vorkommen von Borsäure in Mineralwassern Californiens und namentlich in dem Seewasser an der Küste dieses Landes hat J. A. Veatch (5) Mittheilungen gemacht.

Phosphor.

Nach Barral (6) sind in der atmosphärischen Luft phosphorhaltige Substanzen enthalten. Bei Untersuchung des Rückstandes, welchen in Platingefäfsen aufgefangenes und eingedampftes Regenwasser liefs (7), fand er Phosphorsäure darin, 0,05 bis 0,9 Milligrm. auf das Liter Re-

(1) Chem. News I, 110; im Ausz. Chem. Soc. Qu. J. XIII, 90; J. pr. Chem. LXXXII, 61. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 70 und an den daselbst citirten Orten. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 414. — (4) Jahresber. f. 1858, 71. — (5) Aus d. Journ. of the Franklin Institute for February 1860 in Phil. Mag. [4] XIX, 323. — (6) Compt. rend. LI, 769; Instit. 1860, 377; Rép. chim. appliquée II, 380; Rép. chim. pure III, 8; Chem. Centr. 1861, 32; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 53; Dingl. pol. J. CLIX, 460. — (7) In Paris aufgefangenes Regenwasser gab durchschnittlich 22,8, in der Nähe von Paris auf dem Lande (bei Brunoy) aufgefangenes durchschnittlich 7,8 Milligrm. Rückstand für 1 Liter Wasser.

genwasser, und den Gehalt daran in dem in Paris und in dem in der Nähe auf dem Lande gefallenen Regenwasser nicht erheblich verschieden. Barral läfst es dahin gestellt, ob der hier gefundene Phosphor, oder die ganze Menge desselben, in der Luft in der Form von Phosphorsäure enthalten war.

Unterphosphorige Säure.

Ueber die Darstellung von unterphosphorigs. Kalk und unterphosphorigs. Natron hat W. Engelhardt (1) Mittheilungen gemacht.

Phosphorige Säure.

Wenn man Phosphor auf eine (durch eingelegte Krystalle gesättigt gehaltene) Lösung von schwefels. Kupferoxyd bei gewöhnlicher Temperatur und bei möglichstem Luftabschlufs einwirken läfst, wo erst Kupfer reducirt wird, welches dann zu schwarzem Phosphorkupfer Cu_3P wird (2), so erhält man nach H. Schiff (3) zuletzt eine sehr saure, nur Schwefelsäure und phosphorige Säure enthaltende Flüssigkeit, welche, wenn man einen durch vorgängige Versuche zu ermittelnden Theil mit Kalk oder Baryt neutralisirt, die übrige Flüssigkeit zusetzt und während mehrerer Tage öfter umschüttelt, schwefelsäurefrei gemacht werden kann.

Phosphorsäure.

Nach Lautemann (4) geht bei dem Erhitzen von wasserfreier Phosphorsäure mit sorgfältig entwässertem gepulvertem Chlornatrium Phosphoroxychlorid PO_2Cl_3 über. Die wasserfreie Phosphorsäure fand Derselbe flüchtiger, als dies bisher angegeben war; sie läfst sich in einem Reagensröhrchen durch die Hitze einer gewöhnlichen Weingeistlampe vollständig sublimiren.

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 487. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 364; f. 1857, 107. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXIV, 200; J. pr. Chem. LXXXI, 400; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 394; Chem. Centr. 1860, 784; Rép. chim. pure II, 247. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 240; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 400; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 341; Rép. chim. pure II, 159.

Phosphorsäure.

Alex. Müller (1) hat Untersuchungen über das Sättigungsvermögen der Phosphorsäure in einigen Lösungen veröffentlicht. Er mischte, stets unter Anwendung titrirter Lösungen, gewöhnliches phosphors. Natron mit einem bestimmten Ueberschuſs von Chlorcalcium, Chlorbaryum oder schwefels. Magnesia, machte dann die Mischung durch Zusatz einer Lösung von Kalk in Zuckerwasser (zu Chlorcalcium), von Natronlauge (zu Chlorbaryum) von Chlorammonium und dann von Natronlauge (zu Chlorcalcium, Chlorbaryum und schwefels. Magnesia) alkalisch, lieſs die Mischungen in verschlossenen Gefäſsen einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° stehen, und ermittelte nun in der vom Niederschlag getrennten Flüssigkeit den Gehalt an freiem Alkali, welcher mit dem der zugesetzten alkalischen Flüssigkeit verglichen wurde; die Differenz zeigte an, in welchem Maſse sich basischere Salze von Kalk, Baryt und Magnesia, als die dem angewandten Natronsalz 2MO, HO, PO_5 entsprechenden sind, gebildet hatten. Die meisten Versuche ergaben nicht Resultate, welche der Bildung von Salzen 3MO, PO_5 genauer entsprächen, sondern deuteten Bildung eines noch basischeren Salzes (namentlich bei Kalk-) oder eines nicht ganz so basischen (namentlich bei Baryt- und Magnesiagehalt) an. Müller glaubt in der Wirkung der s. g. chemischen Masse den Umstand sehen zu dürfen, welcher die bei seinen Versuchen gefundenen Resultate erkläre; wir müssen in dieser Beziehung wie hinsichtlich der Ergebnisse seiner einzelnen Versuche auf die Abhandlung verweisen. Ebenso können wir auf die Bemerkungen, welche Erlenmeyer (2) zu derselben gemacht hat, nur hinweisen (nach Diesem könnte bei Müller's Versuchen

(1) Aus d. Kgl. Vetenskaps-Akademiens i Stockholm Förhandl. 1860 in J. pr. Chem. LXXX, 193; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 566; Rép. chim. pure III, 57. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 570.

Phosphorsäure.

dem Niederschlag von phosphors. Kalk freier Kalk als Hydrat beigemengt sein).

Debray (1) hat Mittheilungen gemacht über die Darstellung krystallisirter phosphors. und arsens. Salze. — Unlösliche kohlens. Salze werden bei dem Digeriren mit überschüssiger Phosphorsäure oder Arsensäure allmälig zu krystallisirten phosphors. oder arsens. Salzen, in welchen übrigens die Menge des chemisch gebundenen Wassers mit der Temperatur wechselt; so wurden bei gewöhnlicher Temperatur $2CaO, HO, PO_5 + 4HO$ und $2CaO, HO, AsO_5 + 3HO$ (Haidingerit), bei 100° $2CaO, HO, PO_5$ und $2CaO, HO, AsO_5$ erhalten. — Aus der mit dem kohlens. Salz in Berührung gewesenen sauren Flüssigkeit können durch Erhitzen derselben noch andere krystallisirte Verbindungen erhalten werden, so z. B.

$2CaO, HO, AsO_5 + 2HO$	(bei 70°)	$3CuO, PO_5 + 3HO$	(bei 70°)
$2CaO, HO, AsO_5$	(„ 100)	$2CuO, HO, AsO_5 + 3HO$	(„ 70)
$3ZnO, PO_5 + 4HO$	(„ 70)	$3MnO, PO_5 + 4HO$	(„ 70)
$3ZnO, PO_5 + HO$	(„ 250)		

Auch durch Einwirkung salpeters. oder schwefels. Metalloxyde auf unlösliche phosphors. oder arsens. Salze von Kalk, Magnesia u. a. lassen sich krystallisirte Verbindungen erhalten, deren Zusammensetzung je nach der Einwirkungstemperatur verschieden ist; so z. B.

(1) Bull. soc. chim., séance du 10 Février 1860; Ann. Ch. Pharm. CXV, 50. In einer späteren Anzeige dieser Versuche (Compt. rend. LII, 44; Instit. 1861, 9; Rép. chim. pure III, 129; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 73) theilt Debray noch mit, daſs das bei 70° erhaltene Salz $2MnO, HO, PO_5 + 6HO$ in Wasser auf 100° erhitzt zu $3MnO, PO_5$ und löslichem $MnO, 2HO, PO_5$ wird; ferner, daſs phosphors. Kalk $2CaO, HO, PO_5$ und der arsens. Kalk und das phosphors. Bleioxyd von entsprechender Zusammensetzung durch Wasser allein bei höherer Temperatur nicht verändert werden, aber bei Gegenwart von Chlormetallen bei etwa 250° zu Apatit $3(3CaO, PO_5) + CaCl$, einer entsprechenden Arsensäureverbindung und dem correspondirend zusammengesetzten Pyromorphit werden. Ausführlich sind Debray's Untersuchungen veröffentlicht in Ann. ch. phys. [3] LXI, 419.

bei 70° :	$3\,CuO, PO_5 + 3\,HO$	und $3\,CuO, AsO_5 + 4\,HO$	Phosphorsäure.
etwas über 100° :	$4\,CuO, PO_5, HO$	und $4\,CuO, AsO_5, HO$.	
	(Libethenit)	(Olivenit)	

Die letzten beiden Verbindungen, welche die Zusammensetzung und Krystallform der genannten Mineralien haben, erhält man besser krystallisirt, wenn die Einwirkung (in zugeschmolzenen Röhren) bei 150 bis 160° vor sich geht. Auch das Kobaltsalz $3\,CoO, PO_5 + 2\,HO$ läfst sich auf diese Weise erhalten. — Gewisse phosphors. oder arsens. Salze werden durch Wasser bei 250 bis 270° zu anders zusammengesetzten krystallisirten Verbindungen umgewandelt; so z. B. $3\,CuO, PO_5 + 3\,HO$ zu Libethenit, $3\,CuO, AsO_5 + 4\,HO$ zu Olivenit (Anwesenheit von schwefels. oder salpeters. Kupferoxyd begünstigt diese Umwandlungen), weifses $2\,FeO, HO, PO_5 + 3\,HO$ (durch Auflösen von Eisen in Phosphorsäure erhalten) zu grünem $3\,FeO, PO_5 + HO$. — Krystallisirte phosphors. Doppelsalze lassen sich darstellen durch Mischen der Lösungen saurer phosphors. Salze mit andern Metalllösungen; Chalkolith $CuO, 2\,(U_2O_2)O, PO_5 + 8\,HO$ z. B. läfst sich nachbilden durch Mischen einer Lösung von saurem phosphors. Kupferoxyd mit salpeters. Uranoxyd; saurer phosphors. Kalk giebt mit salpeters. Uranoxyd Verbindungen von $CaO, (U_2O_2)O, HO, PO_5$ mit 4 oder mit 3 HO.

Pyrophosphorsäure.

H. Struve (1) hat das Verhalten der pyrophosphors. Salze bei Glühhitze im Wasserstoffstrome untersucht. Hierbei entweichen, wenn das in dem Salz enthaltene Oxyd für sich durch Glühhitze reducirbar ist, unter Reduction desselben zu Metall, Wasser, Phosphorsäure und andere Phosphorverbindungen; wenn das Oxyd bei Glühhitze nicht für sich, wohl aber durch Wasserstoff reducirbar ist, bildet sich Phosphormetall, während Wasser und verschiedene

(1) N. Petersb. Acad. Bull. I, 239; J. pr. Chem. LXXIX, 345; im Ausz. Rép. chim. pure II, 311.

Phosphorverbindungen entweichen; wenn das Oxyd durch Wasserstoff bei Glühhitze nicht reducirbar ist, entstehen aber gewöhnlich-phosphors. Salze, während die entsprechend der Gleichung : $3(2RO, PO_5) = 2(3RO, PO_5) + PO_5$ in Freiheit gesetzte Phosphorsäure theils als solche sich verflüchtigt, theils zu phosphoriger Säure, Phosphorwasserstoffgas und rothem Phosphor wird. Struve hat speciell für die pyrophosphors. Salze von Manganoxydul (1), Baryt, Magnesia und Natron nachgewiesen, daſs sie, in einem Wasserstoffstrom zum Weiſsglühen erhitzt, langsam zu dreibasisch-phosphors. Salzen werden; so wie diese Umwandlung vollständig eingetreten ist, hört jede Einwirkung des Wasserstoffgases auf.

Phosphorwasserstoff.

Graham's Beobachtung, daſs das nicht-selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas durch Beimischung einer äuſserst geringen Menge salpetriger Säure selbstentzündlich wird, läſst sich nach Landolt (2) leicht in folgender Weise wiederholen. Wird nicht-selbstentzündliches Gas (nach Rose's Verfahren durch Erwärmen von Phosphor mit concentrirter Kalilauge, die mit dem zweifachen Volum Alkohol versetzt ist, dargestellt) durch ausgekochte (untersalpetersäurefreie) Salpetersäure von etwa 1,34 sp. Gew. geleitet, die in einer kleinen Schale befindlich ist, so entweicht das Gas als nicht-selbstentzündliches, aber Zusatz von 1 oder 2 Tropfen rother rauchender Salpetersäure zu der Flüssigkeit läſst es zu selbstentzündlichem werden (bei Zusatz von mehr rauchender Salpetersäure wird alles in die Flüssigkeit geleitete Phosphorwasserstoffgas in dieser zersetzt). Untersalpetersäure zu reinem Wasser gesetzt giebt nicht-selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas die Selbstentzündlichkeit nicht; eben so wenig wirken Chlor

(1) Durch Glühen des nach Otto's Verfahren (Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 659) dargestellten phosphors. Manganoxydul-Ammoniaks $2MnO, NH_4O, PO_5 + 2HO$ erhalten. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXVI, 193; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 160.

Phosphorwasserstoff.

oder Brom in kleiner Menge zu Wasser oder reiner Salpetersäure gesetzt.

A. Winkler (1) hat Versuche ausgeführt über die Einwirkung des Phosphorwasserstoffgases auf die Salze der Leichtmetalle. Er kommt zu dem Resultate, dafs bei dem Einleiten des (nicht-selbstentzündlichen) Phosphorwasserstoffgases in die wässerigen Lösungen der Salze der Leichtmetalle sich unterphosphorigs. Salze oder phosphors. Salze oder Gemenge von beiden bilden, und die ersteren Salze vorzugsweise bei den Alkalien, die letzteren bei den Erden, und die Gemenge von beiden bei den alkalischen Erden beobachtet werden. Nach ihm verräth sich die Natur der entstandenen Säure leicht durch die Färbung, die auf Zusatz von molybdäns. Ammoniak und Salzsäure sich zeigt, indem die unterphosphorige Säure eine blaue, die Phosphorsäure eine gelbe, ein Gemenge von beiden aber eine gemischte grüne Farbe hervorruft, die beim Stehen sich sehr bald in Gelb und Blau trennt.

Phosphorsuperchlorid.

Nach E. Baudrimont (2) wirkt reines trockenes Wasserstoffgas bei dem Zusammentreffen mit den Dämpfen von Phosphorsuperchlorid bei Rothglühhitze darauf ein, unter Bildung von Chlorwasserstoff, Phosphorchlorür, Ausscheidung von Phosphor und Bildung von Phosphorwasserstoff. Reines trockenes Sauerstoffgas wirkt bei Dunkelrothglühhitze auch auf Phosphorsuperchlorid ein; unter Lichtentwickelung wird Chlor frei, wasserfreie Phosphorsäure und Phosphoroxychlorid bilden sich. Bei der Einwirkung von 3 Aeq. Phosphorsuperchlorid auf 1 Aeq. chlors. Kali (3) (beide Substanzen wurden gepulvert angewendet) tritt sofort Verflüssigung des Gemenges und Temperaturerhöhung ein, ein oft detonirendes Gas (unter-

(1) Pogg. Ann. CXI, 443; Chem. Centr. 1861, 285, 295. — (2) Compt. rend. LI, 823; Bull. soc. chim., séance du 23 Nov. 1860; Rép. chim. pure III, 114; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 775. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1858, 74.

chlorige Säure oder Unterchlorsäure) entwickelt sich und dann freies Chlor, während Chlorkalium und Phosphoroxychlorid rückständig bleiben ($3PCl_5 + KO, ClO_5 = 3PO_2Cl_3 + KCl + 6Cl$; die Bildung des detonirenden Gases schreibt Baudrimont auf Rechnung von Feuchtigkeit und dadurch entstandener Chlorwasserstoffsäure).

Phosphormetalle.

H. Struve (1) hat Untersuchungen über das Vorkommen des Phosphors in Gufseisen und über einige Phosphormetalle veröffentlicht. Wir übergehen an dieser Stelle das über den Phosphorgehalt des Gufseisens Mitgetheilte, da bestimmtere Resultate über die hier vorhandenen Phosphorverbindungen nicht erhalten wurden, und heben nur das auf die Darstellung und Eigenschaften reiner Phosphormetalle Bezügliche hervor. — *Phosphoreisen*: Phosphors. Eisenoxyd Fe_2O_3, PO_5 wird, wenn in einem Strome von trockenem Wasserstoffgas über einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug erhitzt, unter Entweichen von Wasser zu weifsem pyrophosphors. Eisenoxydul $2FeO, PO_5$; wird dieses Salz in einer Porcellanröhre in einem Wasserstoffstrom zum Weifsglühen erhitzt, so schreitet die Reduction weiter vor, neben Wasser entweichen noch Phosphorwasserstoff, phosphorige Säure und Phosphor, und als Rückstand bleibt eine grauweifse, metallglänzende, nicht magnetische, ungeschmolzene Masse von einer der Formel Fe_8P_3 nahe kommenden Zusammensetzung, die sich an der Luft nicht verändert, von Salpetersäure oder noch besser von Königswasser in der Wärme leicht (unter Umwandlung des ganzen Phosphorgehaltes zu Phosphorsäure), durch Salzsäure aber sehr langsam gelöst wird (hierbei wird die eine Hälfte des Phosphors zu Phosphorsäure, während die andere als Phosphorwasserstoff entweicht). Struve hebt hervor, wie dieses Phosphoreisen nach Zusammensetzung

(1) N. Petersb. Acad. Bull. I, 453; J. pr. Chem. LXXIX, 321; im Ausz. Rép. chim. appliquée II, 203; Rép. chim. pure II, 313.

Phosphormetalle.

und dem Verhalten gegen Säuren von den durch Berzelius (1), H. Rose (2), Schrötter (3) und Hvoslef (4) untersuchten Verbindungen verschieden ist. Nach den Angaben des Letzteren hat auch Struve die von Schrötter und Hvoslef dargestellte Verbindung Fe_2P erhalten, und er fand für dieselbe, dafs sie von Jod auch bei längerer Einwirkung nicht angegriffen, durch Salpetersäure und Salzsäure aber in der Wärme langsam gelöst wird (von dem Phosphorgehalt gehen $^3/_5$ in Form von Phosphorsäure in die Lösung über). Durch $1^1/_4$stündiges heftigstes Erhitzen von phosphors. Eisenoxyd in einem mit Zuckerkohle ausgefütterten Tiegel im Gebläseofen wurde eine graue, sehr brüchige, auf den krystallinischen Bruchflächen farbig angelaufene, sehr schwach magnetische Kugel erhalten, deren Zusammensetzung (76,23 pC. Fe und 23,44 pC. P) sich der Formel Fe_4P näherte, und welche in Königswasser ziemlich leicht, in Salzsäure nur bei langem Kochen vollständig löslich war (dabei ging die Hälfte des Phosphorgehaltes als Phosphorsäure in Lösung). Ein Gemenge von gepulvertem Vivianit und Eisenoxyd gab bei gleicher Behandlung ein weifses, sehr hartes, stark magnetisches Roheisen mit 14,25 pC. Phosphor, löslich in Königswasser, sehr langsam löslich in Salzsäure (in die Lösung ging etwas über die Hälfte des Phosphorgehaltes über). — Phosphors. Nickeloxydul, durch Fällen von schwefels. Nickeloxydul mit überschüssigem phosphors. Natron, Auswaschen des bläulichweifsen Niederschlags und Entwässern und Glühen desselben als ein braunes Pulver von der Zusammensetzung $5NiO, 2PO_5$ erhalten, ergab bei dem Weifsglühen in Wasserstoffgas ein *Phosphornickel* von der Zusammensetzung Ni_4P; diese Verbindung war weifsgrau, stark metallglänzend, löslich in Königswasser und Salpetersäure, unlös-

(1) L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 209. — (2) Daselbst, 210. — (3) Jahresber. f. 1849, 246. — (4) Jahresber. f. 1856, 284.

lich in Salzsäure. Pyrophosphors. Manganoxydul (vgl. S. 74) gab, in einem mit Zuckerkohle ausgefütterten Tiegel im Gebläseofen heftigst erhitzt, von einer grünlichen krystallinischen Schlacke (1) umgebenes geschmolzenes *Phosphormangan* als eine sehr spröde, grauem Gufseisen ähnliche, an der Luft sich nicht verändernde Masse, deren Zusammensetzung zwischen Mn_3P und Mn_4P schwankte, und welche bei Behandlung mit Jod und Wasser rasch vollständig gelöst wurde (aller Phosphor ging als Phosphorsäure in Lösung), in Schwefelsäure und in Salzsäure sich nur theilweise, in Königswasser leicht löste (fein gepulvert in letzteres geworfen verbrennt dieses Phosphormangan unter Ausstofsung weifser Dämpfe).

Schwefel.

J. Nicklès (2) hat sich dafür ausgesprochen, der s. g. schwarze Schwefel (3) sei nicht eine eigenthümliche Modification des Schwefels, sondern gewöhnlicher Schwefel, welcher nur durch Zusammenschmelzen mit einer kohlenstoffreichen Substanz, von welcher eine sehr geringe Menge zur Färbung hinreicht, schwarz gefärbt sei.

Unterschwefligs. Salze.

K. Diehl (4) hat das Verhalten des unterschwefligs. Natrons zu schwefels. Kalk, Eisencyanür- und Eisencyanidverbindungen untersucht. — Schwefels. Kalk (Gyps) löst sich in überschüssiger gesättigter Lösung von unterschwefligs. Natron bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht und vollständig, rascher noch bei gelindem Erwärmen. Die Lösung verändert sich an der Luft nicht, trübt sich bei längerem Sieden durch geringe Mengen sich ausscheidenden Schwefels, scheidet auf Zusatz von kohlens. oder oxals.

(1) Diese Schlacke zeigte keine constante Zusammensetzung und bestand aus mehr oder weniger basischen phosphors. Manganoxydulsalzen mit Beimengung von kleinen Mengen Phosphormangan. — (2) J. pharm. [3] XXXVII, 25 u. XXXVIII, 117. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 303 f. u. f. 1856, 288 ff. — (4) Jahresber. d. physik. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1858-1859, 83; J. pr. Chem. LXXIX, 430; im Ausz. Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 61; Chem. Centr. 1861, 270, 284; Rép. chim. pure II, 312.

Kali kohlens. oder oxals. Kalk, auf Zusatz von Säuren schwefels. Kalk mit Schwefel gemengt aus. Die Löslichkeit des schwefels. Kalks in wässerigem unterschwefligs. Natron beruht auf der Umwandlung des ersteren zu unterschwefligs. Kalk und der Vereinigung desselben mit dem überschüssigen unterschwefligs. Natron zu einem Doppelsalz; letzteres wird auf Zusatz von Alkohol zu der Lösung als schwere ölige, zu weifsen nadelförmigen Krystallen erstarrende Flüssigkeit, gemengt mit überschüssigem unterschwefligs. Natron, ausgefällt. Diehl bespricht noch, dafs die Löslichkeit des schwefels. Kalks in wässerigem unterschwefligs. Natron ein Mittel abgiebt, den ersteren von schwefels. Baryt zu trennen. — Ferridcyankalium wird durch unterschwefligs. Natron leicht und vollständig, unter Ausscheidung von Schwefel, zu Ferrocyankalium reducirt; ähnlich verhalten sich die Ferridcyanverbindungen von Zink, Kupfer, Kobalt, Nickel, Blei, Cadmium. Die Ferrocyanverbindungen von Zink, Mangan, Kobalt, Nickel, Cadmium und Zinn sind in wässerigem unterschwefligs. Natron unlöslich, die von Kalium, Kupfer, Blei, Silber (in Folge der Bildung löslicher unterschwefligs. Doppelsalze) und die Ferridcyanverbindungen von Silber und Quecksilber sind darin löslich. Der in Eisenoxydullösungen durch Ferrocyankalium hervorgebrachte weifse Niederschlag wird durch unterschwefligs. Natron nicht gelöst, die verschiedenen Arten Berlinerblau werden dadurch zu jenem weifsen Körper umgewandelt. Diehl hebt hervor, dafs diese Reactionen nur bei Anwendung neutraler Lösungen stattfinden, und dafs sie zur Trennung verschiedener Ferrocyan- oder Ferridcyanverbindungen behufs der qualitativen Analyse Anwendung finden können.

Unterschwefligs. Salze.

Nach C. v. Hauer (1) lassen sich die unterschwefels. Salze der Alkalien darstellen durch Lösen des kohlens.

Unterschwefels. Salze.

(1) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 446; J. pr. Chem. LXXX, 229; Chem. Centr. 1860, 423.

Alkali's in wässeriger schwefliger Säure, Kochen der neutralen Lösung mit fein gepulvertem Braunstein, und Krystallisirenlassen des Filtrats. War durch allzulanges Erhitzen mit überschüssigem Braunstein etwas schwefels. Salz gebildet, so läfst sich dieses durch Krystallisation von dem unterschwefels. Salz trennen.

Schwefelsäure.

N. Gräger (1) empfiehlt zur Beseitigung des Arsens (als Chlorarsen) aus der Schwefelsäure die Behandlung derselben mit Chlorbaryum an der Stelle des vorher zu diesem Zweck angewendeten Chlornatriums (2). Ueber die Destillation concentrirter Schwefelsäure hat Alex. Müller (3) Mittheilungen gemacht.

Sulfaminsäure.

Nach Woronin (4) besteht das bei Einwirkung der Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure auf Ammoniakgas sich bildende weifse pulverförmige Product hauptsächlich aus sulfamins. Ammoniak. Läfst man eine wässerige Lösung desselben bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so erhält man eine reichliche Krystallisation von saurem sulfamins. Ammoniak $S_2O_6NH_2(NH_4) + S_2O_6NH_3$, welche Zusammensetzung mit den früher von Jacquelain (5) gefundenen Resultaten übereinstimmt. Die Lösung dieses Salzes wird nicht durch Chlorbaryum allein, wohl aber nach Zusatz von Ammoniak gefällt; der dann entstehende Niederschlag ist basischer sulfamins. Baryt, welcher bei angemessener Behandlung mit Schwefelsäure unter Ausscheidung von schwefels. Baryt zu neutralem sulfamins. Baryt umgewandelt

(1) Aus Böttger's polytechn. Notizbl. 1860, Nr. 5 in Dingl. pol. J. CLV, 236; Chem. Centr. 1860, 224. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 324; f. 1855, 309; f. 1856, 292. — (3) J. pr. Chem. LXXX, 120. Ueber Vorrichtungen zur Destillation der concentrirten Schwefelsäure, namentlich eine von Neese (Arch. Pharm. [2] XCV, 267; Polytechn. Notizbl. 1860, XV, 43) empfohlene, vergl. auch Sill. Am. J. [2] XXX, 267. — (4) Aus Socoloff u. Engelhardt's russ. Journ. d. Chem. III, 273 in Rép. chim. pure II, 452; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 54. — (5) Ann. ch. phys. [3] VIII, 293; Ann. Ch. Pharm. XLVIII, 206; Berzelius' Jahresber. XXIV, 196.

werden kann. Letzteres Salz, $S_2O_6NH_2Ba$, kann in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden; es ist wenig löslich in kaltem Wasser, wird beim Erhitzen mit Wasser unter Bildung von schwefels. Baryt zersetzt; durch schwefels. Kali wird es zu sulfamins. Kali umgewandelt, welches kleine durchsichtige Krystalle bildet und bei Zusatz von Chlorbaryum und Ammoniak wieder basischen sulfamins. Baryt giebt.

Schwefelkohlenstoff.

A. W. Hofmann (1) hat Untersuchungen über das Vorkommen von Schwefelkohlenstoff im Steinkohlen-Leuchtgas ausgeführt. Durch Verbrennung des Gases, Durchleiten der Verbrennungsproducte durch Wasser oder verdünntes Ammoniak, Umwandlung der hier sich verdichtenden schwefligen Säure in Schwefelsäure und Bestimmung der letzteren ermittelte er, dafs die Schwefelmenge in 100 Cubikmeter Leuchtgas in London zwischen 15,3 und 23,6 Grm. schwankte. Dafs der Schwefel im gereinigten Steinkohlen-Leuchtgas als Schwefelkohlenstoff enthalten ist, fand Hofmann durch die Beobachtung bestätigt, dafs bei dem Durchleiten von solchem Gas durch eine verdünnte ätherische Lösung von Triäthylphosphin bald rothe Färbung und bei dem Verdampfen des Aethers die Bildung rubinrother Krystalle (2) eintritt; diese Reaction ist empfindlicher, als die von A. Vogel (3) zur Nachweisung des Schwefelkohlenstoffs in Leuchtgas in Anwendung gebrachte: das Gas durch alkoholische Kalilösung streichen zu lassen und, ob sich xanthons. Kali gebildet habe oder Schwefelkalium hervorbringen lasse,

(1) Ann. Ch. Pharm. CXV, 293; Chem. Soc. Qu. J. XIII, 85; Dingl. pol. J. CLVIII, 22; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXII, 254; Chem. Centr. 1860, 1005; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 607; Chem. News II, 266; Rép. chim. appliquée III, 85. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 383. Auch die bei der Destillation einer gröfseren Menge Steinkohlentheerbenzol erhaltene flüchtigste, unter 65° siedende Flüssigkeit gab mit Triäthylphosphin die rubinrothen Krystalle. — (3) Jahresber. f. 1853, 643.

Schwefelkohlenstoff.

mittelst Kupferoxyd- oder Bleisalzen zu prüfen. — Herzog (1) empfiehlt zur Prüfung des Leuchtgases auf Schwefelkohlenstoff, ersteres durch eine geringe Menge einer gesättigten Lösung von Ammoniakgas in wasserfreiem Alkohol, welche mit einigen Tropfen gesättigter wässeriger Lösung von einfach-essigs. Bleioxyd versetzt ist, zu leiten und zuzusehen, ob ein (anfänglich) gelbrother Niederschlag sich bilde.

Nach Millon (2) bewirkt die Verdampfung von etwas Schwefelkohlenstoff in Luft, welche Wasserdampf und Ammoniakgas enthält, einen dichten und während längerer Zeit beständigen Nebel; es gehe hierbei, unter Bildung verschiedener Producte, Oxydation des Schwefelkohlenstoffs vor sich.

Playfair (3) fand, wie Berthelot (4), dafs nach den von Baudrimont (5) zur Darstellung eines dem Kohlenoxyd entsprechenden Schwefelkohlenstoffs CS angegebenen Verfahren keineswegs diese Verbindung erhalten wird, sondern der Schwefelkohlenstoff CS_2 über Bimsstein oder Kohlenstoff bei Glühhitze unverändert hinstreicht, sobald Feuchtigkeit oder Beimischungen organischer Substanzen ganz ausgeschlossen oder durch die Einwirkung der ersten Portionen Schwefelkohlenstoff zerstört sind. Vgl. auch S. 29.

Schwefelmetalle.

H. Schiff (6) hat Versuche darüber angestellt, wie die Lösungen der Oxyde schwerer Metalle durch Kali-Schwefelleber (Fünffach-Schwefelkalium) und gelbes Schwefelammonium (Fünffach-Schwefelammonium) gefällt werden. Es wurde stets eine verdünnte Lösung des Metallsalzes

(1) Chem. Centr. 1861, 1; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 157; J. pr. Chem. LXXXII, 515; Dingl. pol. J. CLIX, 292. — (2) Compt. rend. LI, 249; Instit. 1860, 278; Rép. chim. appliquée II, 284; ausführlicher J. pharm. [3] XXXVIII, 246. — (3) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 248. — (4) Jahresber. f. 1859, 83. — (5) Jahresber. f. 1857, 120. — (6) Ann. Ch. Pharm. CXV, 68; im Ausz. Rép. chim. pure III, 47.

Schwefelmetalle.

in überschüssige verdünnte Lösung des Schwefelkaliums oder Schwefelammoniums gegossen. Die entstehenden flockigen Niederschläge, Mehrfach-Schwefelmetalle, zersetzen sich alsbald (noch rascher im Allgemeinen beim Erwärmen) unter Farbenänderung zu den gewöhnlichen Schwefelmetallen und freiem Schwefel. Bleisalze geben bei der Fällung, wie schon Berzelius bemerkte, einen tiefrothen, Kupferoxydsalze einen schmutziggelben bis hellbraunen (nach Berzelius' Angabe leberbraunen), Silbersalze einen hellgelben (sich bald grün und dann erst nach längerer Zeit schwarz färbenden), Quecksilberoxydsalze einen hellgelben, Quecksilberoxydulsalze einen schmutziggelben, Nickel-, Kobalt- und Eisenoxydulsalze einen schwarzen, Chromoxydsalze einen gelben (sogleich unter Schwefelwasserstoffentwickelung Schwefel abscheidenden und dann gröfstentheils aus Chromoxydhydrat bestehenden), Manganoxydulsalze einen gelben, Zinnchlorid ebenfalls einen gelben (auch bald Schwefel ausscheidenden aber selbst in der Wärme seine Farbe nicht verändernden), Zinnchlorür einen leberbraunen, Gold- und Platinchlorid einen gelben, Antimonoxydsalze einen lebhaft gelben (bald Schwefel ausscheidenden und dann langsam, beim Kochen rasch die dunkelere Farbe des Fünffach-Schwefelantimons annehmenden) Niederschlag. Basisches salpeters. Wismuthoxyd färbt sich in Schwefelleberlösung dunkelgelb und erst nach einiger Zeit braunschwarz. Neutrale Verbindungen der Arsensäure und der arsenigen Säure geben mit Schwefelleber einen gelben Niederschlag, welchen Schiff als ein Gemenge von Schwefel und Fünffach-Schwefelarsen (1) betrachtet. Bei Zusatz von Schwefelleberlösung zu Eisenchlorid entsteht, wie bei dem von Schwefelwasserstoffwasser (2), Ausscheidung von violett

(1) Jahresber. f. 1859, 187. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 324; f. 1856, 291.

Schwefelmetalle.

gefärbtem Schwefel, welcher augenblicklich gelb und dann mifsfarbig wird; setzt man aber Eisenchlorid tropfenweise zu überschüssiger Schwefelleberlösung, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher allmälig durch Grün in reines Dunkelblau übergeht (diese blaue Färbung hält sich ½ bis 1 Stunde; sie wird allmälig durch sich ausscheidendes Schwefeleisen verdeckt). — Die einzigen durch Fünffach-Schwefelkalium hervorgebrachten Niederschläge, welche sich nicht zersetzen, sind die in Zink- und in Cadmiumlösungen gefällten. Der in Zinksalzen hervorgebrachte Niederschlag ist weifs, nach dem Auspressen und Trocknen über Schwefelsäure strohgelb, hat die Zusammensetzung ZnS_5, löst sich in Säuren unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoff, läfst beim Erhitzen Schwefel sich verflüchtigen und einen Rückstand von Einfach-Schwefelzink. Der in Cadmiumsalzen hervorgebrachte Niederschlag ist hellgelb, nach dem Trocknen von gleicher Farbe mit Einfach-Schwefelcadmium, hat die Zusammensetzung CdS_5. — Dreifach-Schwefelkalium giebt ganz ähnlich gefärbte Niederschläge, welche sich ebenfalls bald unter Ausscheidung von Schwefel zersetzen.

Selen.

R. Kemper (1) untersuchte den selenhaltigen Flugstaub der Röstöfen auf dem Mansfeld'schen Entsilberungswerke (2); derselbe ergab etwa 9 pC. Selen. — Liebe (3) empfiehlt zur vereinfachten Darstellung des Selens aus dem Selenschlamm mancher Schwefelsäurefabriken, den Schlamm mit Königswasser aufzuschliefsen, dieses dann durch Erhitzen nach Zusatz von Schwefelsäure zu verjagen, nach dem Erkalten mit Wasser auszuwaschen, die Lösung mit kohlens. Natron zu neutralisiren und zur Trockne einzudampfen, den Rückstand mit dem gleichen

(1) Arch. Pharm. [2] CI, 25; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 585; Chem. Centr. 1860, 351. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 122. — (3) Arch. Pharm. [2] CI, 150; Chem. Centr. 1860, 367; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 400.

Gewicht Salmiak gemengt bei gelinder Wärme zu rösten, bis er vollkommen rothbraun geworden ist (hierbei entweichen Stickstoff und Salmiak, doch keine bemerkenswerthe Menge Selen), und die rothbraune Masse mit Wasser zu behandeln, wo das Selen ungelöst bleibt.

Nach Uelsmann (1) ist rothes Selen in beträchtlicher Menge in neutralem schwefligs. Ammoniak löslich, und wird es aus dieser Lösung durch Chlor und Säuren gefällt.

Selensäure.

C. v. Hauer (2) hat Mittheilungen gemacht über die Darstellung der Selensäure und mehrere selens. Salze. Zur Darstellung der Selensäure schmilzt er selenige Säure mit einer hinreichenden Menge salpeters. Kali's bis zum Aufhören der Entwickelung rother Dämpfe, kocht (zur Zerstörung des salpetrigs. Alkali's) die in Wasser gelöste Masse während einiger Zeit unter Zusatz von Salpetersäure, fällt dann die (hinreichend concentrirte) Flüssigkeit mittelst salpeters. Kalks, reinigt den selens. Kalk durch Lösen in Wasser und Ausscheiden durch Erhitzen (derselbe ist in heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem), zersetzt ihn dann durch Mengen mit überschüssigem oxals. Cadmiumoxyd und Kochen mit Wasser bis die Flüssigkeit kalkfrei ist, fällt aus der filtrirten Flüssigkeit das Cadmium mittelst Schwefelwasserstoff aus und verjagt aus der vom (beim Abfiltriren sich nicht verändernden) Schwefelcadmium getrennten Lösung der Selensäure den Schwefelwasserstoff durch Erhitzen. Bei freiwilligem Verdunsten einer Lösung von *selens. Natron* wurden grofse leicht verwitternde Krystalle $NaO, SeO_3 + 10 HO$ von der Form des entsprechenden schwefels. Salzes erhalten. *Selens. Kalk* scheidet sich bei dem Erwärmen der wässerigen Lösung in durchsichtigen, denen des Gypses ähnlichen

(1) In der S. 90 angef. Abhandl. — (2) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 299; J. pr. Chem. LXXX, 214; im Ausz. Rép. chim. pure II, 202.

Selensäure. Nadeln $CaO, SeO_3 + 2 HO$ aus, die bei langsamem Abdampfen ziemlich grofs erhalten werden; das entwässerte Salz (1) erhärtet, wie entwässerter Gyps, mit Wasser. *Selens. Cadmiumoxyd* krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten der Lösung oder bei dem Erkalten derselben nach dem Concentriren in der Wärme in kleinen luftbeständigen durchsichtigen Tafeln $CdO, SeO_3 + 2 HO$, welche sehr leicht löslich sind (es können fast syrupdicke übersättigte Lösungen entstehen), bei 100° das Krystallwasser zur Hälfte, weit unter der Glühhitze dasselbe vollständig verlieren. *Selens. Nickeloxydul* wurde auch bei dem freiwilligen Verdunsten neutraler Lösungen nur in quadratischen Pyramiden $NiO, SeO_3 + 6 HO$ erhalten (bei 100° entweichen nahezu 4 HO; die Krystalle lassen sich nicht ohne Zersetzung völlig entwässern). Dargestellt und analysirt wurde auch das in der Form der schwefels. Doppelsalze der Magnesiumgruppe krystallisirende *selens. Nickeloxydul-Kali* $NiO, SeO_3 + KO, SeO_3 + 6 HO$ (auch es läfst sich nicht ohne Zersetzung entwässern; bei 100° verliert es fast 4 HO, während das entsprechende schwefels. Doppelsalz bei dieser Temperatur kein Wasser verliert). — In einer folgenden Abhandlung (2) theilt Hauer mit, dafs er auch die *selens. Doppelsalze* von Kobaltoxydul und Kali, von Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Magnesia u. Kupferoxyd und Ammoniak dargestellt und theilweise analysirt hat (alle Formeln entsprechen der des selens. Nickeloxydul-Kali's). Diese Doppelsalze sind alle gut krystallisirbar, luftbeständig, in Wasser leichter löslich als die schwefels. Doppelsalze; das Krystallisationswasser läfst sich ohne Zersetzung nicht austreiben. Die in der vorhergehenden Abhandlung geäufserte Vermuthung, die selens. Salze möchten im Allgemeinen

(1) Wie Hauer in der folgenden Abhandl. angiebt, verliert der krystallisirte selens. Kalk bei 100° Nichts an Gewicht. — (2) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 837; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 888; Rép. chim. pure II, 385.

Selensäure.

das Krystallisationswasser loser gebunden enthalten, als die schwefels., fand sich nicht bestätigt.

E. Wohlwill (1) hat gleichfalls Beobachtungen über die Selensäure und einige selens. Salze mitgetheilt.

Er hebt zunächst bezüglich der Bildung und Darstellung der Selensäure hervor, wie sich die selenige und die schweflige Säure in Beziehung auf Reducirbarkeit und Oxydirbarkeit verschieden verhalten; speciell, daſs die selenige Säure nicht das Quecksilberchlorid zu Chlorür reducirt oder aus Kupferoxydsalzen oxydulhaltige Salze fällt, nicht durch Salpetersäure oder Königswasser zu Selensäure oxydirt wird. Rose's Beobachtung, daſs Chlor auf die in Lösung befindliche selenige Säure oxydirend wirkt, fügt Wohlwill noch hinzu, daſs das Chlor in derselben Weise (unter Selensäurebildung) auf in Wasser suspendirtes Selen und bei Gegenwart von Wasser auf lösliche wie auf unlösliche selenigs. Salze einwirkt. Auch beim Erwärmen der selenigen Säure mit einer Lösung von chroms. Kali oder mit Braunstein oder mit Bleihyperoxyd (Bildung von Unterselensäure lieſs sich nicht wahrnehmen) tritt Oxydation zu Selensäure ein. Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf angefeuchtetes gefälltes Selen entsteht nur selenige Säure. Bei der Darstellung der Selensäure aus selenigs. Alkali durch Schmelzen desselben mit Salpeter, Fällen des selens. Alkali's mit einem Bleisalz und Behandeln des in Wasser suspendirten selens. Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff ist zu beachten, daſs ein Theil des selens. Bleioxyds der Zersetzung hartnäckig widersteht; das hierin enthaltene Selen ist durch Schmelzen des aus Schwefelblei und selens. Bleioxyd gemengten Niederschlages mit kohlens. Natron und Salpeter zu gewinnen

(1) Aus Dessen Inauguraldissertation (Göttingen 1860) in Ann. Ch. Pharm. CXIV, 169; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXII, 97; Chem. Centr. 1860, 649; Rép. chim. pure II, 245.

Selensäure. (wird der gemengte Niederschlag mit Schwefelammonium erwärmt, so bleibt alles Selen im freien Zustand ungelöst; Schwefelselen wird zwar in der Kälte durch Schwefelammonium leicht gelöst, aber bei dem Erhitzen der Lösung scheidet sich schwarzes Selen aus während die Flüssigkeit durch aufgelösten Schwefel dunkelrothgelb gefärbt wird). Die Bildung der Selensäure durch Oxydation der selenigen Säure mittelst Chlor ist zwar für die Gewinnung von selens. Salzen anwendbar, läfst sich aber für die Darstellung der freien Selensäure nicht ohne Weiteres anwenden, da die Selensäure in der Flüssigkeit durch die gleichzeitig darin enthaltene Salzsäure langsam, rascher in gelinder Wärme, wieder zu seleniger Säure reducirt wird. Wohlwill verfährt in folgender Weise: Selenige Säure wird durch Auflösen von Selen in Salpetersäure dargestellt und die ziemlich concentrirte Lösung zuletzt in einer Retorte mit Vorlage eingedampft (nach dem Verflüchtigen der überschüssigen Salpetersäure und des Wassers geräth die Flüssigkeit plötzlich in lebhaft wallende Bewegung unter Verdampfung einer beträchtlichen Menge seleniger Säure und Erstarren derselben zu einer schneeartigen Masse); die Lösung der sublimirten selenigen Säure oder das (daraus am besten mittelst kohlens. Kupferoxyds dargestellte) in Wasser suspendirte selenigs. Kupferoxyd behandelt man mit Chlorgas, läfst aus der Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur das überschüssige Chlor an der Luft abdunsten, sättigt mit reinem kohlens. Kupferoxyd, trennt das in der (von etwa ausgeschiedenem selenigs. Kupferoxyd abfiltrirten) Flüssigkeit enthaltene selens. Kupferoxyd vom Kupferchlorid durch Ausfällen des ersteren mittelst Alkohol (der bläulichweifse Niederschlag ist möglichst rasch zu filtriren und mit Alkohol auszuwaschen, da er bald krystallinisch wird und dann leichter Kupferchlorid einschliefst) oder stellt es durch öfteres Umkrystallisiren rein dar, zersetzt das selens. Kupferoxyd dann in wenig Wasser gelöst mittelst Schwefelwasserstoff und concentrirt

Selensäure.

die filtrirte wässerige Säure durch Eindampfen im Wasserbade.

Weiter theilt Wohlwill seine Beobachtungen über Salze mit, welche Schwefelsäure und Selensäure oder verschiedene Basen in isomorpher Mischung enthalten. Wir müssen bezüglich der einzelnen Resultate auf die Abhandlung verweisen und können hier nur anführen, dafs der Einflufs des schwefels. Kupferoxyds auf die Form der mit demselben in isomorpher Mischung krystallisirenden schwefels. Salze der Zinkvitriolgruppe auch durch das selens. Kupferoxyd ausgeübt wird; dafs bei isomorphen Mischungen der selens. Salze die monoklinometrische Krystallform nicht so vorherrscht, wie dies bei Mischungen der schwefels. Salze der Fall ist, hingegen die triklinometrische Krystallform eine hervorragende Rolle zu spielen scheint; dafs überhaupt in den isomorphen Mischungen schwefels. Salze der im Verhältnifs geringere Bestandtheil der Mischung durch das entsprechende selens. Salz vertreten werden kann, ohne dafs im Verhalten der Mischung eine Aenderung vorgehe, während eine solche eintritt, wenn der überwiegende Bestandtheil durch das entsprechende selens. Salz ersetzt wird, und dafs die selens. Salze unter einander gemischt im Allgemeinen von denen der Vitriole abweichende Verhältnisse bieten. — Das *selens. Eisenoxydul* krystallisirt bei etwa 0° in der Form des Eisenvitriols, aber die Krystalle werden bald bei sehr geringer Temperaturerhöhung unter Abgabe von Wasser undurchsichtig; in höherer Temperatur krystallisirt das Salz in der Form des Kupfervitriols. *Selens. Thonerde-Kali* (1) und den entsprechenden Natron- und Ammoniakalaun erhält man in regulären, an der Luft leicht oberflächlich verwitternden Krystallen (O mit ∞O∞ und ∞O) durch Lösen von Thon-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 91. Auch Hauer (in der S. 86 angef. Abhandl.) erhielt dieses Doppelsalz.

erdehydrat in überschüssiger Selensäure und Neutralisiren der Lösung mit kohlens. Alkali; diese Alaune sind sämmtlich leicht löslich in kaltem Wasser; der Natronalaun krystallisirt nur aus ganz concentrirter Lösung und auch bei bedeutendem Ueberschufs von selens. Thonerde stets nur in kleinen Krystallen unter gröfseren Mengen von selens. Natron in der Glaubersalzform. *Selens. Chromoxyd-Kali* krystallisirt bei längerem Stehen der Flüssigkeit, die man durch Behandeln einer concentrirten Lösung von saurem chroms. Kali mit Selensäure und Alkohol in gemäfsigter Wärme erhält.

Selenmetalle. H. Uelsmann (1) hat über einige den Sulfiden und Schwefelbasen analoge Selonverbindungen Untersuchungen mitgetheilt, welche die Angaben Little's (2) über denselben Gegenstand ergänzen und berichtigen. *Selenwasserstoff* wurde nach einem von Wöhler aufgefundenen Verfahren, durch Erhitzen von Selen in einem langsamen Strome reinen trockenen Wasserstoffgases, dargestellt; er bildet sich leicht sobald das Selen Dampfform annimmt, wird bei höherer Temperatur wieder zersetzt, bleibt bei — 15° gasförmig; seine giftigen Wirkungen wurden bestätigt. Bei dem Einleiten von Selenwasserstoffgas in eine mit Salzsäure schwach sauer gemachte Lösung von arseniger Säure wird das Arsen vollständig als dunkelbraunes, nach dem Auswaschen und Trocknen rothbraunes *Selenarsen* $AsSe_3$ gefällt, welches bei 260° zu einer schwarzen, amorph erstarrenden Flüssigkeit schmilzt, durch Salpetersäure (anfänglich unter Abscheidung von rothem Selen) gelöst wird, in Alkalien sich mit dunkelrothbrauner Färbung leicht löst (aus der Lösung in Selennatrium eine Selenarsennatrium-Verbindung darzustellen, scheiterte an

(1) Aus Dessen Inauguraldissertation (Göttingen 1860) in Ann. Ch. Pharm. CXVI, 122; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXII, 508; Rép. chim. pure III, 85. — (2) Jahresber. f. 1859, 93.

Selenmetalle.

der leichten Zersetzbarkeit bei Luftzutritt). Durch Zusammenschmelzen von Selen und Arsen im Verhältnifs $AsSe_2$ wurde eine schwarze glänzende amorphe, auch bei sehr langsamem Erkalten nicht krystallinisch erstarrende Masse erhalten, die sich beim Kochen mit wässerigem Natron unter Zurücklassung tief-bronzefarbener schimmernder Blättchen, welche $AsSe_6$ zu sein scheinen, unter tief-rothbrauner Färbung löst. Aus einer Brechweinsteinlösung fällt Selenwasserstoffgas *Selenantimon* $SbSe_3$ als schwarzen Niederschlag, welcher mit heifsem Wasser ausgewaschen und getrocknet ein sammtschwarzes Pulver darstellt, das beim Erhitzen bis 146° plötzlich durch seine ganze Masse hindurch grau und zusammengesintert wird; bei Glühhitze schmilzt es zu einer schwarzen Flüssigkeit, die zu einer grauen feinkörnig-krystallinischen Masse erstarrt; in heifser Kalilauge löst es sich mit braungelber Färbung, in Wasserstoffgas erhitzt giebt es nur einen Theil seines Selengehaltes ab. *Selenzinn* SnSe wird durch Fällen von Zinnchlorürlösung mittelst Selenwasserstoffgas als dunkelbrauner Niederschlag erhalten, ist getrocknet ein fast schwarzes zartes Pulver, leicht löslich in ätzenden Alkalien und Schwefelalkalien, in einer Glasröhre in Wasserstoffgas erhitzt nicht schmelzbar oder zersetzbar; dieselbe Verbindung wurde erhalten durch Erhitzen von Zinnfolie und Selen im Verhältnifs $SnSe_2$ in einem Kohlensäurestrome, wo lebhafte Feuererscheinung eintrat und Selen sublimirte, als eine geschmolzene hellgraue metallglänzende Masse, die grofsblätterigen krystallinischen Bruch zeigte, leicht spaltbar und in Glas nicht wieder schmelzbar war. Selenzinn $SnSe_2$ wurde durch Fällen einer wässerigen Lösung von wasserfreiem Zinnchlorid mittelst Selenwasserstoff erhalten als dunkel-orangefarbener, nach dem Trocknen hell-rothbrauner Niederschlag, welcher in Wasserstoffgas erhitzt die Hälfte seines Selengehaltes verliert, und mit ätzenden Alkalien und Schwefelalkalien dunkelrothe, an der Luft bald Selen abscheidende Lösungen bildet. Bei dem Sät-

Selenmetalle. tigen einer Lösung von zweifach-wolframs. Natron mit Selenwasserstoffgas färbt sich die Flüssigkeit tief-braunroth; es gelang nicht, aus ihr ein unverändertes Selensalz zu erhalten; verdünnte Schwefelsäure fällt aus ihr unter Entwickelung von Selenwasserstoffgas schwarzes *Selenwolfram* WSe_3, welches getrocknet glänzende schwarze Stücke bildet, in Alkalien, Schwefel- und Selenalkalien leicht löslich ist, in einer Röhre erhitzt Selen verliert und zu grauem Selenwolfram WSe_2 wird. Eine Lösung von saurem molybdäns. Ammoniak färbt sich bei dem Sättigen mit Selenwasserstoffgas dunkelbraun; Säuren fällen aus der Lösung braunes *Selenmolybdän* $MoSe_3$, doch stets durch eine schmutzig-blaugraue Verbindung verunreinigt. Aus einer klaren, möglichst wenig überschüssige Säure enthaltenden Lösung von salpeters. Wismuthoxyd fällt Selenwasserstoffgas schwarzes *Selenwismuth* $BiSe_3$, das zu einer metallglänzenden Masse schmilzt, in Salpetersäure leicht löslich, in caustischem und in Schwefelalkali unlöslich ist. *Selengold* $AuSe_3$, auf directem Wege nicht darstellbar, wird aus Goldchloridlösung durch Selenwasserstoffgas (zur Vermeidung der Beimengung metallischen Goldes unter möglichster Abhaltung des Lichtes) als schwarzer amorpher Niederschlag gefällt, welcher an Salpetersäure wie auch beim Erhitzen das Selen abgiebt. Bei dem directen Vereinigen von Quecksilber und Selen entsteht, auch bei Anwendung beider Substanzen im Verhältniſs Hg_2Se, unter prasselndem Geräusch (doch ohne Feuererscheinung) und Verflüchtigung von Quecksilber *Selenquecksilber* HgSe, welches in stärkerer Hitze ein braunes Gas bildet und zu dunkel-stahlfarbenen glänzenden Krystallen (das Pulver derselben ist schwarz) sublimirt; dieselbe Verbindung entsteht als schwarzer Niederschlag bei dem Einleiten von überschüssigem Selenwasserstoffgas in Quecksilberchloridlösung (anfangs entsteht hierbei ein weiſser Niederschlag, welcher bei dem Erhitzen der Flüssigkeit zusammenballt und dann abfiltrirt werden kann; er ist $2HgSe + HgCl$,

Selenmetalle.

zerfällt beim Erhitzen zu den beiden, gesondert sublimirenden Bestandtheilen, wird nicht durch Salpetersäure zersetzt, durch Aetznatron zu schwarzem $2 HgSe + HgO$ umgewandelt). Aus Chlorcadmiumlösung fällt Selenwasserstoffgas dunkelbraunes *Selencadmium* CdSe, welches mit Salzsäure Selenwasserstoff bildet. Selen und Natrium vereinigen sich beim Erhitzen unter sehr starker Feuererscheinung zu farblosem *Selennatrium*. Eine Lösung von concentrirter Natronlauge erstarrt bei dem Einleiten von Selenwasserstoffgas bald zu einem Krystallbrei; bei dem Erhitzen dieser Masse in einer Wasserstoffgasatmosphäre verflüssigt sie sich, und scheidet beim Erkalten das ziemlich schwer lösliche, an der Luft sich sogleich unter beträchtlicher Erwärmung röthende Selennatrium in langen breiten dünnen farblosen Krystallen aus.

Jod.

Chatin (1) hat, den seinen Angaben über den Jodgehalt der Luft gewordenen Widersprüchen (2) gegenüber, noch einmal mit Bestimmtheit erklärt, dafs er Jod in deutlich erkennbarer Menge in den an verschiedenen Orten Frankreichs aufgesammelten Regenwassern gefunden, nicht aber in dem auf dem Splügen und dem Sanct-Bernhard gefallenen Regenwasser noch in dem Wasser des Gletschereises vom Mont-Cenis oder von Norwegen. In Uebereinstimmung mit seinen früheren Untersuchungen (3) fand Luca (4) in zu Pisa gefallenem Schnee und Regenwasser kein Jod; Chatin (5) hingegen theilt mit, dafs er auch in zu Pisa, Lucca und Florenz gefallenem Regenwasser Jod, doch in geringerer Menge als im Pariser Regenwasser, gefunden.

(1) Compt. rend. L, 420; Instit. 1860, 92; J. pharm. [3] XXXVII, 259; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 256. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 95 und die hier citirten früheren Berichte. — (3) Vgl. daselbst. — (4) Compt. rend. LI, 177; Instit. 1860, 251; J. chim. méd. [4] VI, 515. — (5) Compt. rend. LI, 496; Instit. 1860, 333; J. chim. méd. [4] VI, 641.

Ueber den Jodgehalt des peruanischen Natronsalpeters und käuflichen Chlorkaliums machte L. Krafft (1) Mittheilung.

Nach E. Baudrimont (2) giebt die Lösung von Jod in wässerigem Jodkalium bei dem Schütteln mit Schwefelkohlenstoff unter vollständiger Entfärbung Jod an diesen ab. Baudrimont schliefst, dafs in jener Lösung nicht eine eigentliche chemische Verbindung von Kalium mit mehr Jod, als im gewöhnlichen Jodkalium enthalten ist, anzunehmen ist.

Jodsäure.

H. Kämmerer (3) empfiehlt, nach einer Prüfung der verschiedenen Methoden zur Darstellung der Jodsäure, bei dem Arbeiten mit kleineren Mengen Jod (5 bis 10 Grm.) dasselbe mittelst Salpetersäure zu oxydiren, zur Darstellung gröfserer Mengen Jodsäure aber das Jod in heifsem gesättigtem Barytwasser zu lösen, durch die vom ausgeschiedenen jods. Baryt abfiltrirte Lösung von Jodbaryum Chlor zu leiten (anfänglich scheidet sich alles Jod aus, aber sehr fein zertheilt, und in dieser Zertheilung wird es dann rasch oxydirt) und so die ganze Menge Jod in jods. Baryt überzuführen, aus welchem dann die Jodsäure mittelst Schwefelsäure abgeschieden wird. Die in letzterer Weise wie die durch Oxydation des Jods mittelst Salpetersäure gewonnene Jodsäure ist von anhängender Schwefel- oder Salpetersäure noch zu reinigen.

Jodschwefel.

Vom Rath (4) untersuchte die Krystallform des Dreifach-Jodschwefels, SJ_3, welcher nach Landolt's Wahrnehmung stets bei langsamem Verdunsten einer Lösung von Jod und Schwefel in Schwefelkohlenstoff auskrystallisirt (bei einem Ueberschufs von Jod krystallisirt dieser vor dem Dreifach-Jodschwefel; bei Ueberschufs von

(1) Rép. chim. appliquée II, 135. — (2) Compt. rend. LI, 827; J. pharm. [3] XXXIX, 45; Bull. soc. chim., séance du 23 Nov. 1860. — (3) J. pr. Chem. LXXIX, 94; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 395; Rép. chim. pure II, 203. — (4) Pogg. Ann. CX, 116.

Schwefel erhält man nach dem Dreifach-Jodschwefel eine braune Masse von jodhaltigem Schwefel). Die Krystalle waren theils rhombische Pyramiden mit Kanten von 79°8', 117°52' und 136°8' (vom Rath nimmt die beiden ersteren als Endkanten, die letzten als Seitenkanten an P, für welches dann das Verhältniſs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,668 : 1 : 1,382), theils Combinationen einer Pyramide mit Kanten von 56°1', 157°20' und 129°30' (auf ersteres P bezogen $\bar{P}$ 3) und einer prismatischen Form von etwa 117°45' und 62°15' ($^5/_4$ $\bar{P}$ ∞; der stumpfe Winkel liegt an der Hauptaxe). Vom Rath erörtert noch die Uebereinstimmung in der Krystallform des Dreifach-Jodschwefels und der des Jods (1).

Jodschwefel.

Nach Jaillard (2) wird durch Ueberleiten von trocknem Chlorgas über ein Gemenge von 1 Th. Jod und 2 Th. Schwefel ein flüssiges Product erhalten, welches dann röthlichgelbe prismatische Krystalle absetzt; diese haben nach seiner Analyse die Zusammensetzung $SJCl_4$ und werden von ihm als SCl, JCl_3 betrachtet, sind sehr zerflieſslich und zersetzen sich bei Einwirkung von Wasser mit Heftigkeit.

Verbindung von Chlorschwefel und Chlorjod.

Nach Odling (3) wird bei dem Einleiten von Luft, die mit Salzsäuredämpfen beladen ist, in eine mit Schwefelsäure versetzte und im Wasserbad erwärmte Lösung von übermangans. Kali (oder auch durch ein Gemische von Manganhyperoxyd und Schwefelsäure) der Chlorwasserstoff zu unterchloriger Säure oxydirt. Odling erörtert, daſs sich die Sauerstoffsäuren des Chlors als Oxydationsproducte des Chlorwasserstoffs (HCl; HClΘ; $HCl\Theta_2$; $HCl\Theta_3$; $HCl\Theta_4$) betrachten lassen.

Chlor. Unterchlorige Säure.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 316 f. — (2) Ann. ch. phys. [3] LIX, 454; J. pharm. [3] XXXVII, 161; im Ausz. Compt. rend. L, 149; Instit. 1860, 65; J. pr. Chem. LXXVIII, 491; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 239. — (3) Pharm. J. Trans. [2] I, 469; Chem. News I, 141; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 577; Rép. chim. pure II, 158.

A. W. Hofmann (1) beschrieb eine Explosion, welche durch die freiwillige Zersetzung von Chlorkalk in einem dicht verschlossenen Gefäfse verursacht war.

Chlorige Säure.

Millon hatte das spec. Gewicht des chlorigs. Gases = 2,646 gefunden, entsprechend einer Verdichtung von 2 Vol. Chlor und 3 Vol. Sauerstoff zu 3 Vol. chloriger Säure. Das Ungewöhnliche dieses Verdichtungsverhältnisses liefs Schiel (2) die Bestimmung des spec. Gew. des chlorigs. Gases wiederholen; er fand es in zwei Versuchen, mit Millon's Resultat nahe übereinstimmend, = 2,723 und 2,603.

Chlorwasserstoff.

Bezüglich Domonte's Angabe (3), dafs käufliche Salzsäure sich mittelst Durchleiten eines Stromes von Kohlensäuregas von schwefliger Säure oder von Chlor befreien lasse, hat Bolley (4) Versuche mitgetheilt, bei welchen der Gehalt von Salzsäure an zugesetzter schwefliger Säure nach diesem Verfahren überhaupt nicht vermindert wurde.

Chlor-Doppelsalze.

Deherain (5) hat bezüglich der Frage, ob (Bonsdorff's und Boullay's Ansichten gemäfs) die aus zwei Chlorüren sich zusammensetzenden, gewöhnlich als Chlor-Doppelsalze betrachteten Verbindungen nicht richtiger als den Sauerstoffsalzen vergleichbare Chlorsalze aufzufassen seien, hervorgehoben, dafs die characteristischste Eigenschaft eines Salzes das Vermögen sei, einen seiner Bestandtheile

(1) Ann. Ch. Pharm. CXV, 292; Chem. Soc. Qu. J. XIII, 84; Chem. News II, 243; Dingl. pol. J. CLVIII, 237; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 254. Darüber, wie die Selbstzersetzung des Chlorkalks (durch Festzusammendrücken des fein gemahlenen Chlorkalks) zu vermeiden sei, vgl. Barreswil in Rép. chim. appliquée II, 350. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXVI, 115; Verh. d. nat.-med. Ver. zu Heidelberg II, 64; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 763. — (3) Jahresber. f. 1859, 102. — (4) Aus Schweiz. polytechn. Zeitschr. 1860, V, 55 in Dingl. pol. J. CLVII, 155; Chem. Centr. 1860, 672; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 736. — (5) Bull. soc. chim., séance du 25 Nov. 1859; im Ausz. Rép. chim. pure II, 153.

gegen einen anderen Körper von ähnlicher Natur auszutauschen. Dieser Character kommt nach Deherain auch den fraglichen Chlorverbindungen zu; die Verbindung CuCl, KCl wird z. B. durch $SnCl_2$ unter Bildung von $SnCl_2$, KCl zersetzt; aus der Verbindung Cu_2Cl, KCl wird Cu_2Cl durch CuCl und durch ZnCl, unter Bildung von CuCl, KCl oder ZnCl, KCl, ausgefällt; aus der Verbindung des Chlorblei's mit Chlorquecksilber wird das erstere durch Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorammonium verdrängt. Deherain zeigt an noch anderen Beispielen, dafs solche Zersetzungen der fraglichen Chlorverbindungen ganz den Zersetzungen der Sauerstoffsalze analog vor sich gehen. Er spricht noch die Ansicht aus, dafs die Chlorüre der nicht metallischen Elemente wohl defshalb nicht solche Verbindungen, wie die s. g. negativen Chlormetalle, bilden, weil sie wesentlich den Character der Anhydride besitzen und somit weniger zur Bildung salzartiger als amidartiger Verbindungen befähigt seien.

Chlor-Doppelsalze.

Fluor.

Mène (1) giebt an, Fluor in dem Wasser der Rhone, der Saône, der Loire und in anderen fliefsenden Wassern gefunden zu haben. Auf Fluorgehalt prüft er in der Art, dafs er den Abdampfrückstand einer gröfseren Menge Wasser mit Schwefelsäure versetzt, die beim Erwärmen sich entwickelnden Dämpfe in Wasser leitet (welchem zweckmäfsig etwas Ammoniak zugesetzt werde) und zusieht, ob in diesem sich gallertartige Kieselsäure abscheidet. Den Fluorgehalt fliefsender Wasser betrachtet Mène als einen nur zufälligen, nicht als einen normalen. E. Marchand (2) erinnert an früher (3) von ihm über die Verbreitung von Fluor in natürlichen Wassern Geäufsertes, Nicklès (4)

(1) Compt. rend. L, 731; J. pharm. [3] XXXVII, 431; Instit. 1860, 140; Rép. chim. pure II, 163; J. pr. Chem. LXXX, 191. — (2) J. pharm. [3] XXXVIII, 131. — (3) Mémoires de l'Académie de Médecine XIX, 155. — (4) J. pharm. [3] XXXVIII, 132.

Fluor. an seine eigenen Untersuchungen (1) und namentlich die Täuschungen, zu welchen ein Gehalt der Schwefelsäure an Flufssäure Anlafs geben kann.

Luca (2) hat Versuche über das Atomgewicht des Fluors in der Art angestellt, dafs sehr reiner Flufsspath (von Gerfalco in Toskana; spec. Gew. 3,162; Glühverlust etwa 0,4 pC.) durch vorsichtige Behandlung mit Schwefelsäure zu schwefels. Kalk umgewandelt und die Menge des letzteren bestimmt wurde. Vier Versuche ergaben Fl = 18,87 bis 19,02, im Mittel = 18,96.

Fluorverbindungen. Nach Marignac (3) ist das *Fluorsiliciumammonium* $NH_4Fl, SiFl_2$ dimorph. Aus reiner Lösung krystallisirt es in regulären Formen (4); aus solcher, welche viele überschüssige Flufssäure und Fluorammonium enthält, bilden sich zugleich mit den regulären auch wenige hexagonale Krystalle (∞ P . P . 0 P oder auch 2 P . 0 P; es ist P : P in den Endkanten = 139°36°, 2 P : 2 P daselbst = 127°25', 0 P : P = 136°20', 0 P : 2 P = 117°39') von gleicher Zusammensetzung, welche bei dem Umkrystallisiren die regulären Krystalle geben. — *Fluorsiliciummangan* $MnFl, SiFl_2 + 6 HO$ krystallisirt wie die früher (5) beschriebenen analog zusammengesetzten Verbindungen hexagonal (∞ P 2 . R; R : R in den Endkanten = 128°20'), und damit isomorph sind das *Fluortitanmangan* (R : R = 127°24') und das *Fluortitanzink* (R : R = 127°34'); mit diesen Verbindungen gelang es ebensowenig wie mit dem Fluorsiliciumzink und Fluorzinnnickel, durch Krystallisirenlassen der mit noch mehr Fluormangan oder Fluorzink oder Fluornickel versetzten Lösungen an basischem Fluormetall reichere Doppelsalze zu erhalten. — *Fluorzink* ist in Wasser wenig löslich; es

(1) Jahresber. f. 1857, 127 f., 582; f. 1858, 102. — (2) Compt. rend. LI, 299; Instit. 1860, 275; J. chim. méd. [4] VI, 303; J. pharm. [3] XXXIX, 193; im Ausz. Rép. chim. pure II, 459; Chem. Centr. 1860, 944; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 658. — (3) Ann. ch. phys. [3] LX, 301. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1857, 128 f. — (5) Jahresber. f. 1859, 108.

bildet kleine rhombische Krystalle $ZnFl + 4HO$, welche die Flächen $P . \breve{P}\infty . \infty\breve{P}2$ zeigen ($P : P$ in dem brachydiagonalen Hauptschnitt = 140°50′, in dem makrodiagonalen = 112°46′, in dem basischen = 80°40′). — *Fluoreisenammonium* $3NH_4Fl, Fe_2Fl_3$ krystallisirt in farblosen kleinen Regulär-Octaëdern; es ist wenig löslich in Wasser.

Stickstoff.

Nach Delesse (1) enthalten die meisten Mineralien und Felsarten geringe Mengen stickstoffhaltiger organischer Substanz (um so weniger, einer je älteren Formation sie angehören) und entwickeln sie bei dem Glühen mit Natronkalk etwas Ammoniak. So fand er in grünem Flufsspath 0,08, in Rauchquarz aus Granit 0,20, in Opal aus Trachyt 0,30 und in solchem von den Geysern Islands 0,12, in Chalcedon aus Melaphyr 0,07, in hellem sibirischen Smaragd 0,04, in röthlichgelbem brasilianischem 0,22 (sonst im Allgemeinen in Silicaten sehr wenig), in grofskrystallinischem Schwerspath 0,10, in körnigem Kalkstein von Paris 0,26, im klarsten isländischen Doppelspath und in Stalactiten aus kohlens. Kalk bis zu 0,15, in gut krystallisirtem Eisenspath 0,19 Tausendtel Stickstoff, gröfsere Mengen in versteinerten Thier- oder Pflanzenresten. — Nach einer zweiten Mittheilung von Delesse (2) enthalten unter den Eruptivgesteinen die plutonischen organische und selbst stickstoffhaltige Substanzen (Granit der Vogesen ergab 0,15, quarzführender Porphyr 0,17, Minette 0,18 Tausendtel Stickstoff, Diorite und Melaphyre merklich weniger und manchmal nur Spuren, Euphotid, Variolit, Serpentin etwa ebensoviel wie die Granitgesteine) und auch die vulkanischen etwas Stickstoff (namentlich die wasserhaltigen; Retinit aus Sachsen und aus Schottland 0,16, Ob-

(1) Compt. rend. LI, 286; Instit. 1860, 274; Rép. chim. pure II, 460; Jahrb. Min. 1860, 711; Chem. Centr. 1860, 988. — (2) Compt. rend. LI, 405; Instit. 1860, 323. Ausführlich hat Delesse seine Untersuchungen über die Verbreitung des Stickstoffs und organischer Substanzen in der Erdrinde mitgetheilt in Ann. min. [5] XVIII, 151, 219.

sidian von verschiedenen Localitäten 0,04 bis 0,15, Basalt bis zu 0,30 und Trapp 0,43); der Stickstoffgehalt solcher Gesteine werde bei der Umwandlung derselben zu Sand, Thon, Kaolin kleiner. In geschichteten Gesteinen ist der Gehalt an Stickstoff und organischer Substanz im Allgemeinen gröfser. Der Metamorphismus lasse den Stickstoffgehalt der Gesteine kleiner werden oder ganz verschwinden.

Salpetersäure.

H. Sainte-Claire Deville und H. Debray (1) haben auf den Salpetersäuregehalt von Braunstein aufmerksam gemacht. Braunstein von Giefsen giebt bei dem Erhitzen salpetersäurehaltiges Wasser. 500 Grm. desselben gaben an Wasser fast 1 Grm. salpeters. Kali und salpeters. Natron ab (2), und wenn der ganze Stickstoffgehalt des aus diesem Braunstein entwickelten Sauerstoffgases von Salpetersäure herrührt, müfste diese mindestens 1,2 pC. des Braunsteins betragen. Deville und Debray vermuthen, der Braunstein möge sich aus salpeters. Mangan gebildet haben. — Boussingault (3) bemerkt, dafs er schon früher den Salpetersäuregehalt von Braunstein wahrgenommen, doch nie gröfser, als $^1/_{1000}$ vom Gewicht des Braunsteins an salpeters. Kali entsprechend, und bei einem dichten Braunstein selbst ganz fehlend gefunden habe; er erörtert, dafs der Salpetersäuregehalt des Braunsteins diesem auch durch Wasser — da in dem meteorischen wie in dem Flufs- und Quellwasser Salpetersäure nachgewiesen wurde — zugeführt sein könne.

Bezüglich der Salpeterbildung an der Erdoberfläche hat Millon (4) Untersuchungen veröffentlicht. Damit eine rasche Salpeterbildung statt finde, sind nach ihm noth-

(1) Compt. rend. L, 868; Instit. 1860, 156; Rép. chim. pure II, 203; Dingl. pol. J. CLVI, 363; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 471; Chem. Centr. 1860, 555. — (2) 0,629 KO, NO_5, 0,353 NaO, NO_5, 0,174 NaCl, 0,84 MgCl, 0,205 CaCl und 0,103 CaO, SO_3, zusammen 1,548 Grm. Salze. — (3) Compt. rend. L, 890; Rép. chim. pure II, 205. — (4) Compt. rend. LI, 289; ausführlicher J. pharm. [3] XXXVIII, 241.



Salpetersäure.

wendige Bedingungen : ein fester Untergrund, kohlens. Alkali oder noch besser ein Gemenge desselben mit einer kohlens. Erde, eine Humussubstanz und ein Ammoniaksalz. Der einmal entstandene Salpeter ziehe sich in feuchtem Boden vorzugsweise in die oberen Schichten. Die Menge des Salpeters in Bodenschichten könne vergröfsert werden in Folge des Zuführens von salpeters. Ammoniak durch die meteorischen Wasser. — In einer zweiten Mittheilung (1) hebt Millon noch besonders die Nothwendigkeit der Anwesenheit von Wasser und von Sauerstoff hervor, und dafs die Oxydation der Humussubstanz und des Ammoniaks gleichzeitig vor sich geht und die der ersteren die des letzteren durch Uebertragung der chemischen Bewegung bewirkt. Wie die Humussubstanz bewirken auch Phosphor, Kupfer und Eisen bei ihrer eigenen Oxydation die des mit ihnen in Berührung befindlichem Ammoniak. Millon beschreibt seine in letzterer Beziehung angestellten Versuche; Pelouze (2) erinnert an Peligot's Beobachtung über die Oxydation von Ammoniak, das mit Wasser, Kupferspähnen und Luft in Berührung ist (3), aber dieser Beobachtung vorausgegangen sind Schönbein's Versuche über die Activirung des Sauerstoffs durch Phosphor u. a., Baumert's Wahrnehmung der Oxydation des Ammoniaks durch Ozon zu Salpetersäure (4), und Schönbein's und Tuttle's Untersuchungen über die Oxydation des Ammoniaks bei der Mitwirkung von Platin oder sich oxydirendem Kupfer (5). An Schönbein's vorausgegangene Arbeiten erinnert Mangon (6), welcher

(1) Compt. rend. LI, 548; J. pharm. [3] XXXVIII, 325; Instit. 1860, 329; Chem. News II, 337. — (2) Compt. rend. LI, 552. — (3) Jahresber. f. 1858, 200. — (4) Jahresber. f. 1858, 315; Houzeau (Compt. rend. LI, 764) erinnert an seine eigenen, jedoch späteren Versuche hierüber (vgl. Jahresber. f. 1855, 286). — (5) Jahresber. f. 1856, 311 ff. — (6) Compt. rend. LI, 598; vgl. Millon's Bemerkungen Compt. rend. LI, 819.

übrigens bei der Salpeterbildung auch eine directe Oxydation des Stickstoffs anerkennt.

Stickoxyd.

Landolt (1) hat die Einwirkung des Stickoxyds auf Brom untersucht, um zu entscheiden, ob hierbei den von Gay-Lussac (2) durch Einwirkung von Salzsäure auf Salpetersäure und durch Mischen von Stickoxyd und Chlor dargestellten Verbindungen NO_2Cl_2 und NO_2Cl correspondirende Producte gebildet werden. — Stickoxyd wird durch Brom (3), das in einer Kältemischung abgekühlt wird, unter Volumvermehrung der Flüssigkeit und schwarzbrauner Färbung derselben absorbirt; die so entstehende flüchtige Substanz zersetzt sich mit Wasser zusammengebracht rasch zu Bromwasserstoffsäure und höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs. Oberhalb — 4° ist die Menge des absorbirt werdenden Stickoxyds wechselnd, bei niedrigerer Temperatur gröfser. Unterhalb — 4° nimmt 1 Aeq. Brom constant 1 Aeq. NO_2 auf; die so entstehende *bromsalpetrige Säure* NO_2Br bildet eine schwarzbraune Flüssigkeit, welche bei — 2° ins Sieden geräth und braunrothe Dämpfe ausgiebt, in ganz kaltem Wasser unverändert untersinkt, darin auf 14° erwärmt Gasblasen von Stickoxyd zu bilden beginnt und nun mit einem scharfkantigen Glasstab oder einem Drahte berührt stürmisch

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVI, 177; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 141. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 387. Nach A. Naquet (Bull. soc. chim., séance du 9 Mars 1860) erhält man auch chlorsalpetrige Säure NO_2Cl aus der bei der Einwirkung gleicher Aequivalente salpeters. Kali und Phosphorsuperchlorid (die Einwirkung dieser beiden Körper geht schon in der Kälte und mit Heftigkeit vor sich) übergehenden Flüssigkeit, wenn man diese wiederholt fractionirter Destillation unterwirft (sie enthält u. a. auch Phosphoroxychlorid) und bei immer niedrigerer Temperatur (erst bei 10 bis 30°, zuletzt bei —6 bis —3°) das Destillat besonders aufsammelt. Er fand noch, dafs die chlorsalpetrige Säure bei Einwirkung von Basen Chlormetall und salpetrigs. Salz bildet. — (3) Den Siedepunkt gereinigten Broms fand Landolt bei 58°,6 für 760^{mm} Barometerstand.



Stickoxyd.

Gas entwickelt ($3NO_2Br + 3HO = 3HBr + NO_5 + 2NO_2$). Die bromsalpetrige Säure erleidet bei dem Sieden Zersetzung; die Dämpfe enthalten mehr Stickoxyd als die ursprüngliche Verbindung, und die bei steigendem Siedepunkt sich entwickelnden Dämpfe zeigen abnehmenden Gehalt an Stickoxyd und zunehmenden Gehalt an Brom. Zur Entscheidung darüber, ob diese Dämpfe Gemische seien von Br und NO_2 oder von NO_2Br und NO_2 oder von NO_2Br_2 und NO_2, hat Landolt Bestimmungen des spec. Gewichtes und des Bromgehaltes derselben und Versuche über ihr Verhalten bei Einwirkung von Quecksilber ausgeführt; er kam zu dem Resultat, dafs bei dem Sieden der bromsalpetrigen Säure dieselbe sich theilweise unverändert verflüchtigt (sie konnte aus den Dämpfen der Flüssigkeit, nachdem der Siedepunkt derselben auf 21 bis 24° gestiegen war, durch Abkühlen auf — 10° im reinen Zustande verdichtet werden), ein anderer Theil aber entsprechend der Gleichung $2NO_2Br = NO_2 + NO_2Br_2$ zu Stickoxyd und *Bromuntersalpetersäure* NO_2Br_2 zersetzt wird, während der Rückstand immer reicher an Brom und zu einem Gemisch von NO_2Br und immer mehr vorwaltendem NO_2Br_2 wird. Die Bromuntersalpetersäure verdichtet sich aus den Dämpfen der Flüssigkeit, deren Siedepunkt auf 30 bis 55° gestiegen ist, schon bei gewöhnlicher Temperatur; sie ist ein schwarzbraunes Liquidum, sinkt in Wasser unter und verschwindet darin bald unter Entstehung von Bromwasserstoffsäure und den Zersetzungsproducten der Untersalpetersäure durch Wasser; sie siedet bei etwa 46° unter theilweiser Zersetzung, indem später eine bromreichere Verbindung NO_2Br_3 übergeht. Letztere Verbindung, *Bromsalpetersäure*, wurde wiederholt erhalten durch Sättigen von Brom mit Stickoxyd bei etwa 5 bis 10°, Erhitzen der Flüssigkeit und Einleiten der bei 40 bis 55° sich entwickelnden Dämpfe durch eine nicht abgekühlte, die Dämpfe nur theilweise verdichtende Vorlage, oder auch einfacher durch Einleiten von Stickoxyd in Brom,

Stickoxyd. bis eine Probe der Flüssigkeit bei dem Schütteln mit Wasser sich entfärbt; auch diese Verbindung ist eine braune Flüssigkeit, von 2,628 spec. Gew. bei 22°,6, läfst sich bei raschem Erhitzen ohne bedeutende Zersetzung destilliren, mit Aether ohne Veränderung mischen, wird auch durch wasserfreien Alkohol nur langsam zersetzt, rasch aber unter vollständiger Entfärbung beim Schütteln mit Wasser; auf Silber- oder Quecksilberoxyd wirkt sie heftig unter Bildung von Brommetall und Freiwerden von Untersalpetersäure und Sauerstoff ein; gepulvertes Antimonnatrium entzündet sich in ihrem Dampf. — Die hier besprochenen Körper, für welche Landolt noch erörtert dafs sie wohl als wirkliche chemische Verbindungen zu betrachten sind, scheinen auch bei der Destillation von Bromkalium mit concentrirter Salpetersäure zu entstehen.

Schönbein (1) hat eine Abhandlung über Stickwasserstoffhyperoxyd und die Oxydationsstufen des Stickstoffes veröffentlicht. Durch das Einleiten von Stickoxyd in wässeriges Wasserstoffhyperoxyd wird eine Flüssigkeit erhalten, welche stark sauer schmeckt, Guajaktinctur sofort bläut, durch Chromsäure nicht mehr gebläut wird, unter Entwickelung von Stickoxyd und Bildung von salpeters. Kali aus Jodkalium Jod abscheidet und Ferrocyankalium zu Ferridcyankalium umwandelt, und Pyrogallussäure unter Stickoxydentwickelung zu Huminsubstanzen oxydirt; bei dem Aufbewahren verliert diese Flüssigkeit, langsamer in der Kälte und rascher in der Wärme, unter Freiwerden von Stickoxyd ihr Oxydationsvermögen allmälig. Schönbein betrachtet diese Flüssigkeit als Stickwasserstoffhyperoxyd $NO_2 + HO_2$ neben Salpetersäure enthaltend, aber in jener Verbindung sei der active Sauerstoff des Wasserstoffhyperoxyds negativ- und nicht wie in dem für sich

(1) Verhandl. d. naturforsch. Gesellsch. zu Basel II, 507; aus d. Anzeigen d. k. bayr. Academie in J. pr. Chem. LXXXI, 265; Chem. Centr. 1861, 165.

dargestellten Wasserstoffhyperoxyd positiv-activ. Eine der wie eben angegeben dargestellten Flüssigkeit ganz gleiche erhält man auch durch Mischen von Untersalpetersäure und Wasser. Aether scheint solcher Flüssigkeit das s. g. Stickwasserstoffhyperoxyd zu entziehen. — Schönbein erörtert noch, dafs von den Oxydationsstufen des Stickstoffs nur Stickoxydul und Stickoxyd als ursprüngliche (d. h. seiner Ansicht nach als solche, deren ganzer Sauerstoffgehalt sich in chemischer Beziehung als gleichartig verhalte und zwar in beiden Verbindungen aus inactivem Sauerstoff bestehe) zu betrachten seien, salpetrige Säure, Untersalpetersäure und Salpetersäure hingegen als secundäre Oxydationsstufen (d. h. als solche, welche Sauerstoff von mehrerlei Beschaffenheit in sich enthalten).

Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs im Allgemeinen.

In einer Abhandlung über die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs hebt Weltzien (1) hervor, dafs das Stickoxyd und die Untersalpetersäure, da sie 4 Vol. Dampf entsprechen, zweiatomig und von den in der salpetrigen Säure und der Salpetersäure enthaltenen einatomigen Radicalen verschieden sein müssen. Letztere einatomige Radicale sind in den nitrirten Verbindungen und in denjenigen Substanzen, in welchen man bisher Substitution des Wasserstoffs oder des Cyans durch Stickoxyd annahm, enthalten. Die Annahme einer einatomigen Atomgruppe $(NO_2)'$ und einer zweiatomigen $(NO_2)''$ (welche letztere auch in der Untersalpetersäure $(NO_2)''O_2$ enthalten ist) erklärt nach Weltzien die Controverse, ob die durch Einwirkung von Stickoxyd und Sauerstoff auf Schwefelsäure entstehenden Krystalle Verbindungen der Schwefelsäure mit Stickoxyd oder mit salpetriger Säure seien, sofern beiderlei Verbindungen entstehen können. Weltzien selbst theilt Untersuchungen über das Verhalten der Schwefelsäure

(1) Ann. Ch. Pharm. CXV, 213; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXII, 370; Ann. ch. phys. [3] LX, 377; Rép. chim. pure III, 4.

Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs im Allgemeinen.

zu Untersalpetersäure und salpetriger Säure mit, nach welchen einmal Substitution von H durch $(NO_2)'$, ein andermal Substitution von H_2 durch $(NO_2)''$ statthaben kann. Bei Zusatz eines Ueberschusses von Untersalpetersäure zu Schwefelsäure erstarrte das Ganze zu einer krystallinischen Masse, die nach dem Trocknen auf einer porösen Thonplatte über Schwefelsäure bei 73° (jedoch unter theilweiser Zersetzung und Bildung rother Dämpfe) schmolz und deren Zusammensetzung der Formel :

$$S_6H_4N_2O_{30} = 2\,\left.\begin{matrix}(S_2O_4)'' \\ (NO_2)''\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}(S_2O_4)'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2\,HO$$

entsprach. Wahrscheinlich dieselbe Verbindung bildete sich bei dem Erhitzen von Schwefelsäure mit überschüssiger Untersalpetersäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbad. Durch Zusatz von wasserfreier salpetriger Säure zu Schwefelsäurehydrat wurde eine krystallinische Masse erhalten, die nach dem Trocknen auf einer porösen Thonplatte über Schwefelsäure die Zusammensetzung

$$S_2HNO_{10} = \left.\begin{matrix}(S_2O_4)'' \\ H\,.\,(NO_2)'\end{matrix}\right\}O_4$$

ergab. Weltzien bespricht noch andere von verschiedenen Chemikern dargestellte, schwefel- und stickstoffhaltige Sauerstoffverbindungen als Radicale enthaltende Substanzen. Er wendet sich dann zu der Erörterung, dafs bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Salpetersäure (1) Verbindungen der beiden Radicale NO_2 auftreten, nämlich chlorsalpetrige Säure $(NO_2)'Cl$ und Chloruntersalpetersäure $(NO_2)''Cl_2$; eine wahrscheinlich mit der letzteren Verbindung identische sehr flüchtige Flüssigkeit erhielt er durch die Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoffgas auf Untersalpetersäure. Weiter theilt er Versuche über die Einwirkung von Jod auf salpeters. Silber bei Abwesenheit von Wasser mit, nach welchen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 388 f.

hierbei unter Bildung von jods. Silber die das zweiatomige Radical $(NO_2)''$ enthaltende Untersalpetersäure aber kein Sauerstoff frei wird :

Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs im Allgemeinen.

$$3\,{NO_4 \atop Ag}\Big\}O_2 + 3\,J = 3\,(NO_2)''O_2 + {JO_4 \atop Ag}\Big\}O_2 + 2\,{J \atop Ag},$$

während bei der Einwirkung von Chlor auf salpeters. Silber bei Abwesenheit von Wasser nach Deville's Versuchen (1) unter Sauerstoffentwickelung wasserfreie Salpetersäure, also eine Verbindung des einatomigen Radicals $(NO_4)'$ entsteht. — Weltzien vergleicht, daſs NO_2 und NO_4 bald ein-, bald zweiatomig auftreten können, dem Verhalten von Pt oder Sn in den verschiedenen Verbindungen dieser Metalle; er giebt eine Uebersicht der verschiedenen, Sauerstoff und Stickstoff enthaltenden Radicale und Verbindungen, erörtert, ob sich nicht das Stickoxydul als oxydirtes Ammoniak, in welchem 3 At. Wasserstoff durch 1 At. Stickstoff vertreten wären, (als NNO_2) betrachten lasse, und schlieſslich die Frage, ob der Stickstoff einatomig auftreten könne.

Atmosphärische Luft.

Frankland (2) analysirte die Luft von Chamouny (3000' engl. Meereshöhe), den Grands Mulets (11000') und dem Gipfel des Montblanc (15732'). Die Luftproben (genommen am 20. bis 23. August 1859) ergaben in 100 Vol. Luft an Kohlensäure, und in 100 Vol. kohlensäurefreier Luft an Sauerstoff :

	CO_2	O
Chamouny	0,063	20,894
Grands Mulets	0,111	20,802
Gipfel d. Montblanc	0,061	20,963

Ramon de Luna (3) hat, nach Darlegung der Respirationsbedürfnisse des Menschen und wie diesen in groſsen Städten genügt wird, die Resultate zahlreicher

(1) Jahresber. f. 1849, 256. — (2) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 22; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 25. — (3) Estudios quimicos sobre el aire atmosferico de Madrid; Madrid 1860.

Atmosphärische Luft.

Analysen der Luft in und aufserhalb Madrid mitgetheilt, wo namentlich der Gehalt an Sauerstoff, an Kohlensäure und (mittelst übermangans. Kali's) an organischen Substanzen bestimmt wurde. Er knüpft hieran Betrachtungen über die wechselnde Reinheit der Luft in grofsen Städten und aufserhalb derselben, über die Unreinheit der Luft in engen Schlafräumen, das Anhängen der organischen Verunreinigungen der Luft an poröse Substanzen, Bettwerk u. a., die Uebertragung von Krankheiten durch solche Verunreinigungen, und die Mittel, wie durch Lufterneuerung und desinficirende Räucherungen (er empfiehlt namentlich solche mit Untersalpetersäure) den nachtheiligen Folgen der Verunreinigungen vorgebeugt werden kann.

Wir können hier auf eine Abhandlung Pasteur's (1) nur hinweisen, in welcher Derselbe — durch längeres Filtriren von Luft durch Schiefsbaumwolle, Auflösen der letzteren in einer Mischung von Alkohol und Aether und mikroscopische Untersuchung des ungelöst Bleibenden; und weiter durch Versuche mit Baumwolle oder Amianth, durch welche Luft einige Zeit hindurchgestrichen war, und Wasser, welches Zucker und die Eiweifs- und Mineralsubstanzen von Bierhefe gelöst enthielt — darthut, dafs die Luft jederzeit organisirte Körperchen beigemengt enthält, welche die Keime der Entwickelung vegetabilischer Gebilde und von Infusorien sind. Dafs die Luft an solchen Keimen wirklich so reich sei, haben, auf Grund ihrer Untersuchungen über die mit dem Schnee fallenden Beimengungen der Luft, Pouchet (2) und Joly u. Musset (3), dann auch Gallois (4) geläugnet. Pasteur hat noch weitere

(1) Compt. rend. L, 303; Instit. 1860, 46; im Ausz. J. pharm. [3] XXXVII, 200. — (2) Compt. rend. L, 532; vgl. weitere Mittheilungen Desselben Compt. rend. L, 748; Dingl. pol. J. CLVI, 455, und Compt. rend. LI, 524. — (3) Compt. rend. L, 647. — (4) Pogg. Ann. CXI, 635. Wir können hier auf die von den oben genannten Forschern gegebenen Vorrichtungen, die in der Luft enthaltenen Körperchen zu sammeln und

Atmosphärische Luft.

Mittheilungen (1) darüber gemacht, dafs die Luft nicht immer, und nicht an jedem Ort, die Keime enthält, aus welchen sich solche Wesen entwickeln, und dafs solche Keime in Flüssigkeiten unter verschiedenen Umständen (z. B. je nachdem die Flüssigkeit schwach sauer oder neutral oder schwach alkalisch ist) der Tödtung durch Erhitzen sehr verschiedenen Widerstand entgegensetzen; er verharrt bei der Vertheidigung der Ansicht, dafs die in der Luft suspendirten Substanzen die erste und nothwendige Bedingung der Entwickelung von Organismen in Infusionen, in fäulnifsfähigen und gährungsfähigen Substanzen sind. Ueber das in der Luft enthaltene Agens, welches die Erscheinungen der Gährung und Fäulnifs in geeigneten Substanzen einleitet, haben auch van den Broek und H. Hoffmann bei ihren im Bericht über organische Chemie zu besprechenden Untersuchungen über diese Vorgänge Mittheilungen

der mikroscopischen Beobachtung zugänglich zu machen, nicht weiter eingehen. — (1) Compt. rend. L, 849; Instit. 1860, 155; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 455; ferner Compt. rend. LI, 348; Instit. 1860, 289; ferner Compt. rend. LI, 675; Instit. 1860, 362. Boussingault hat (Compt. rend. LI, 671; Instit. 1860, 361; Ann. ch. phys. [3] LXI, 363), unter Erinnerung an Bineau's Resultate über die Abnahme des Ammoniak- und Salpetersäuregehalts in Wasser bei der Ausbildung von Conferven (Jahresber. f. 1855, 708), Versuche mitgetheilt, nach welchen bei der Bildung von Schimmel in einer Flüssigkeit kein Stickstoff aus der Luft assimilirt wird, sondern ein schwacher Verlust an Stickstoff eintritt, welcher nicht auf Rechnung der Verflüchtigung von Ammoniak geschrieben werden kann. Pasteur (Compt. rend. LI, 709; Instit. 1860, 370; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 52) hat Versuche darüber veröffentlicht, dafs die Keime von Schimmelpflanzen in einer Flüssigkeit, welche ein Ammoniaksalz, Zucker und die phosphors. Salze aus der Asche von Bierhefe gelöst enthält, sich vollkommen entwickeln, nicht aber wenn eine der genannten Substanzen in der Lösung fehlt. Boussingault endlich (Compt. rend. LI, 711) hat erinnert, dafs in den meteorischen Wassern als Nahrungsmittel niederer pflanzlicher Organismen salpeters. und Ammoniaksalze, dann auch Kali-, Natron- und Kalksalze bereits aufgefunden waren, und angekündigt, dafs Barral auch Phosphorsäure in dem Regenwasser gefunden hat (vgl. S. 69).

Atmosphärische Luft.

gemacht. Wir heben hier hervor, daſs nach Hoffmann (1), welcher diese Vorgänge allgemein als Wirkungen in der Luft suspendirter lebender pflanzlicher oder thierischer Keime betrachtet, der Zutritt derselben zu einer davon freien Flüssigkeit (bei nahezu gleichbleibender Temperatur) schon dadurch gehindert werden kann, daſs letztere sich in einem Gefäſs befindet, in dessen Verschluſs eine offene aber am Ende einige Zoll lang nach unten umgebogene Glasröhre eingesetzt ist; und daſs van den Broek nach seinen schon vor mehreren Jahren angestellten aber erst jetzt allgemeiner bekannt gewordenen Untersuchungen (2) der Ansicht ist, daſs Gährung und Fäulniſs in geeigneten Substanzen durch in der Luft enthaltene, durch Hitze zerstörbare und durch Baumwolle zurückhaltbare Agentien (doch nicht ausschlieſslich durch diese) eingeleitet wird, welche indessen auch manchmal in der Luft fehlen können, und daſs er zwar die Gährung als stets an die Entwickelung von Hefezellen, die Fäulniſs thierischer Substanzen aber nicht als nothwendig an die Entwickelung mikroscopischer Organismen geknüpft betrachtet.

Ueber das Vorkommen phosphorhaltiger Substanzen in der Luft vgl. S. 69, über das Vorkommen von Jod S. 93.

C. Clemm und E. Erlenmeyer (3) haben einige Versuche über den Ammoniakgehalt der Luft in Pferdeställen ausgeführt. Sie fanden in 1016 Liter solcher Luft 0,0394 Grm. kohlens. Ammoniak und noch 0,693 Grm. Kohlensäure.

Ammoniak.

Die Zusammensetzung des Ammoniaks nach Volumen seiner Bestandtheile läſst sich nach A. W. Hofmann (4) in

(1) Mohl und Schlechtendal's botanische Zeitung 1860, Nr. 5 u. 6; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXV, 228; Chem. Centr. 1860, 890; N. Arch. ph. nat. VII, 337. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXV, 75; im Ausz. J. pharm. [3] XXXVIII, 317. — (3) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 52. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXV, 283; Chem. Soc. Qu. J. XIII, 77; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 606.

Ammoniak.

der Weise veranschaulichen, daſs man eine lange und weite, annähernd in 3 gleiche Theile getheilte Glasröhre mit reinem Chlorgas füllt und durch Eintauchen derselben in ein concentrirte Ammoniakflüssigkeit über Quecksilber enthaltendes Gefäſs eine hinlänglich hohe Schichte der ersteren Flüssigkeit in die Röhre bringt, wo alsbald unter Entwickelung von Stickgas aus der Flüssigkeit das Quecksilber in der Röhre steigt und (der Proceſs wird durch Erhitzen der Flüssigkeit in der geneigten Röhre zum Sieden rasch zu Ende geführt) der Gleichung $NH_3 + 3Cl = 3HCl + N$ entsprechend an die Stelle von 3 Vol. Chlor 1 Vol. Stickstoff tritt. — Nach Hofmann (1) läſst sich ferner die Entzündlichkeit des Ammoniakgases in Sauerstoff schön so zeigen, daſs man durch siedende concentrirte Ammoniakflüssigkeit einen raschen Sauerstoffstrom leitet, wo das der Mündung des Gefäſses entströmende Gasgemische entzündlich ist und mit grünlichgelber Flamme fortbrennt.

Schwefels. Ammoniak löst sich nach A. Vogel d. j. (2) bei gewöhnlicher Temperatur in dem 1,3fachen Gewichte Wasser.

Metalle im Allgemeinen. Sp. Gew. von Metallen und Legirungen.

A. Matthiessen (3) hat die Resultate von Untersuchungen über das spec. Gew. von Legirungen mitgetheilt. Die zur Darstellung dieser Legirungen benutzten Metalle wurden mit groſser Sorgfalt gereinigt; für die Legirungen ist die Zusammensetzung durch das Aequivalentverhältniſs der Bestandtheile angegeben (4). Das spec. Gew. ist angegeben für die in Klammern beigesetzte Versuchstemperatur, bezogen auf das des Wassers bei 0° als

(1) Ann. Ch. Pharm. CXV, 285; Chem. Soc. Qu. J. XIII, 78; Chem. Centr. 1860, 1020. — (2) Aus N. Repert. Pharm. X, 9 in Chem. Centr. 1861, 110; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 158. — (3) Pogg. Ann. CX, 21; Chem. Centr. 1860, 609. — (4) Es wurde angenommen Sb = 122,3, Sn = 58, Cd = 56, Bi = 208, Ag = 108, Pb = 103,7, Hg = 100, Au = 197.

Sp. Gew. von Metallen und Legirungen.

Einheit und abgeleitet aus Wägungen die auf den leeren Raum reducirt sind; die Versuchsresultate (*M* von Matthiessen oder unter dessen Leitung *L* von Long, *C* von Carty, *H* von Holzmann erhalten) sind hier nur im Mittel je mehrerer, an jeder Legirung nach wiederholtem Umschmelzen derselben erhaltener Bestimmungen aufgenommen und mit dem nach dem Zusammensetzungsverhältnifs der Legirung und den spec. Gewichten der Bestandtheile richtig (1) berechneten mittleren spec. Gewicht („ber.") verglichen (2).

Sb	6,713 (14°)	*M*	Sn	7,294 (13°)	*M*	Cd	8,655 (11°)	*M*	Bi	9,823 (12°)	*H*
Ag	10,468 (13°)	*H* *)	Pb	11,376 (14°)	*H*	Hg	13,573 (15°)	*H*	Au	19,265 (13°)	*M*

*) Das Silber ergab weniger übereinstimmende Resultate als die anderen Metalle. Die oben angegebene Zahl ist das Mittel aus dreizehn, zwischen 10,424 und 10,511 schwankenden Bestimmungen.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 120. Bezüglich der hier besprochenen Abhandlung von Calvert und Johnson über das spec. Gew. von Legirungen und Amalgamen vgl. auch Matthiessen's Bemerkungen in Pogg. Ann. CX, 203. — (2) Matthiessen hebt hervor, dafs die Antimonlegirungen im Allgemeinen Dilatation, die Legirungen von Wismuth, Silber, Quecksilber und Gold gewöhnlich Contraction zeigen. Die Gold-Zinn- und Gold-Blei-Legirungen sind alle sehr hart und spröde, mit Ausnahme der einen sehr hohen Zinn- oder Bleigehalt besitzenden. Die Legirungen $SnAu_2$ bis Sn_3Au sind nicht krystallinisch und zeigen glasigen Bruch; Sn_4Au beginnt krystallinische Structur zu zeigen und hat körnigen Bruch; die übrigen Gold-Zinn-Legirungen sind überaus krystallinisch, und Sn_5Au bis $Sn_{12}Au$ zeigen im Bruch vollkommen ausgebildete Spaltungsflächen der Krystalle. Die Gold-Blei-Legirungen erscheinen nur an der Oberfläche sehr krystallinisch, während ihr Bruch glasig ist. Die folgenden Legirungen ziehen sich beim Abkühlen nach dem Schmelzen sehr stark zusammen, so dafs das innere noch Flüssige durch die äufsere erstarrte Kruste in Kugeln hindurchbricht; nämlich : alle angeführten Wismuth-Antimon-, Wismuth-Gold- und Wismuth-Silber-Legirungen, unter den Wismuth-Zinn-Legirungen die von $Bi_{200}Sn$ bis Bi_2Sn (die übrigen nur sehr gering), unter den Wismuth-Blei-Legirungen die von Bi_2Pb (diese nur sehr gering) bis Bi_4Pb (die übrigen gar nicht); unter den Wismuth-Cadmium-Legirungen zeigen nur $BiCd_6$ und $BiCd_4$ eine sehr geringe Zusammenziehung.

	L	ber.
Sb_6Sn	6,739 (16°)	6,752
Sb_4Sn	6,747 (13)	6,770
Sb_2Sn	6,781 (14)	6,817
$SbSn$	6,844 (14)	6,889
$SbSn_2$	6,929 (16)	6,984
$SbSn_4$	7,023 (16)	7,082
$SbSn_6$	7,100 (11)	7,133
$SbSn_{10}$	7,140 (19)	7,186
$SbSn_{20}$	7,208 (19)	7,234
$SbSn_{40}$	7,276 (19)	7,262
$SbSn_{100}$	7,279 (20)	7,281
$SbSn_{200}$	7,284 (20)	7,287

	H	ber.
$Sn_{100}Au$	7,441 (23°)	7,446
$Sn_{30}Au$	7,801 (23)	7,786
$Sn_{18}Au$	8,118 (22)	8,092
$Sn_{12}Au$	8,470 (23)	8,452
Sn_8Au	8,931 (25)	8,951
Sn_6Au	9,405 (24)	9,407
Sn_5Au	9,715 (22)	9,743
Sn_4Au	10,168 (24)	10,206
Sn_3Au	10,794 (24)	10,885
Sn_2Au	11,833 (15)	11,978
$SnAu$	14,243 (14)	14,028
$SnAu_2$	16,367 (15)	15,913

	H	ber.
$Bi_{200}Ag$	9,802 (24°)	9,825
$Bi_{50}Ag$	9,813 (24)	9,829
$Bi_{24}Ag$	9,820 (23)	9,836
$Bi_{12}Ag$	9,836 (22)	9,848
Bi_6Ag	9,859 (21)	9,871
Bi_4Ag	9,899 (15)	9,893
Bi_2Ag	9,966 (15)	9,949
$BiAg$	10,068 (16)	10,034
$BiAg_2$	10,197 (13)	10,141
$BiAg_4$	10,323 (15)	10,249

	M	ber.
$SbPb$	8,201 (14°)	8,268
$SbPb_2$	8,989 (12)	9,045
$SbPb_4$	9,811 (14)	9,822
$SbPb_6$	10,144 (15)	10,211
$SbPb_{10}$	10,586 (19)	10,599
$SbPb_{20}$	10,930 (20)	10,952
$SbPb_{50}$	11,194 (21)	11,196

	M	ber.
Sn_6Cd	7,434 (13°)	7,456
Sn_4Cd	7,489 (15)	7,524
Sn_2Cd	7,690 (13)	7,687
$SnCd$	7,904 (13)	7,905
$SnCd_2$	8,139 (11)	8,137
$SnCd_4$	8,336 (15)	8,335
$SnCd_6$	8,432 (15)	8,424

	M	ber.
$Pb_{20}Au$	11,841 (23°)	11,794
$Pb_{10}Au$	12,274 (19)	12,171
Pb_8Au	12,445 (22)	12,346
Pb_6Au	12,737 (21)	12,618
Pb_4Au	13,306 (22)	13,103
Pb_2Au	14,466 (14)	14,210
$PbAu$	15,603 (15)	15,546
$PbAu_2$	17,013 (14)	16,832

	H	ber.
$Bi_{90}Au$	9,872 (21°)	9,873
$Bi_{40}Au$	9,942 (21)	9,935
$Bi_{20}Au$	10,076 (19)	10,046
Bi_8Au	10,452 (21)	10,360
Bi_4Au	11,025 (23)	10,840
Bi_2Au	12,067 (16)	11,659
$BiAu$	13,403 (17)	12,898
$BiAu_2$	14,844 (16)	14,462

	M	ber.
Ag_6Au	11,760 (13°)	11,715
Ag_4Au	12,257 (15)	12,215
Ag_2Au	13,432 (14)	13,383
$AgAu$	14,870 (13)	14,847
$AgAu_2$	16,354 (13)	16,315
$AgAu_4$	17,540 (12)	17,493
$AgAu_6$	18,041 (13)	17,998

	L	ber.
Sn_6Pb	7,927 (15°)	7,948
Sn_4Pb	8,188 (16)	8,203
Sn_2Pb	8,779 (17)	8,781
$SnPb$	9,460 (16)	9,474
$SnPb_2$	10,080 (15)	10,136
$SnPb_4$	10,590 (14)	10,645
$SnPb_6$	10,815 (16)	10,857

	C	ber.
$Sn_{44}Bi$	7,438 (20°)	7,438
Sn_8Bi	7,943 (20)	7,925
Sn_6Bi	8,112 (14)	8,071
Sn_4Bi	8,339 (14)	8,305
Sn_2Bi	8,772 (13)	8,738
$SnBi$	9,178 (16)	9,132
$SnBi_2$	9,435 (15)	9,423
$SnBi_4$	9,614 (13)	9,606
$SnBi_6$	9,675 (15)	9,674
$SnBi_{10}$	9,737 (20)	9,731
$SnBi_{20}$	9,784 (23)	9,792
$SnBi_{44}$	9,803 (23)	9,801
$SnBi_{60}$	9,811 (19)	9,807
$SnBi_{90}$	9,814 (20)	9,812
$SnBi_{200}$	9,815 (18)	9,818

	H	ber.
$Sn_{36}Ag$	7,421 (19°)	7,404
$Sn_{18}Ag$	7,551 (19)	7,507
$Sn_{12}Ag$	7,666 (18)	7,603
Sn_6Ag	7,963 (19)	7,858
Sn_4Ag	8,223 (16)	8,071
Sn_2Ag	8,828 (14)	8,543
$SnAg$	9,507 (13)	9,086
$SnAg_2$	9,953 (15)	9,585

	H	ber.
Sb_2Bi	7,864 (10°)	7,856
$SbBi$	8,392 (11)	8,385
$SbBi_2$	8,886 (14)	8,888
$SbBi_4$	9,277 (12)	9,272
$SbBi_6$	9,435 (9)	9,433

	C	ber.
$Bi_{30}Pb$	9,844 (22°)	9,845
$Bi_{24}Pb$	9,845 (22)	9,850
$Bi_{20}Pb$	9,850 (21)	9,856
$Bi_{12}Pb$	9,887 (21)	9,877
$Bi_{10}Pb$	9,893 (20)	9,887
Bi_8Pb	9,934 (21)	9,902
Bi_6Pb	9,973 (15)	9,927
Bi_4Pb	10,048 (11)	9,974
Bi_2Pb	10,235 (13)	10,098
$BiPb$	10,538 (14)	10,290
$BiPb_2$	10,956 (15)	10,541
$BiPb_4$	11,141 (13)	10,805
$BiPb_6$	11,161 (15)	10,942
$BiPb_8$	11,188 (21)	11,026
$BiPb_{10}$	11,196 (20)	11,083
$BiPb_{24}$	11,280 (23)	11,288
$BiPb_{100}$	11,331 (23)	11,340

	M		ber.		M		ber.		M		ber.
Cd_6Bi	9,079	(13°)	9,067	Cd_6Pb	9,160	(14°)	9,173	Ag_2Pb	10,800	(14°)	10,746
Cd_4Bi	9,195	(16)	9,181	Cd_4Pb	9,353	(12)	9,364	$AgPb$	10,925	(14)	10,894
Cd_2Bi	9,388	(15)	9,380	Cd_2Pb	9,755	(15)	9,780	$AgPb_2$	11,054	(13)	11,048
$CdBi$	9,554	(13)	9,550	$CdPb$	10,246	(12)	10,246	$AgPb_4$	11,144	(18)	11,175
$CdBi_2$	9,669	(15)	9,668	$CdPb_2$	10,656	(13)	10,663	$AgPb_8$	11,196	(21)	11,263
$CdBi_4$	9,737	(15)	9,740	$CdPb_4$	10,950	(9)	10,966	$AgPb_{20}$	11,285	(22)	11,327
$CdBi_6$	9,766	(15)	9,766	$CdPb_6$	11,044	(15)	11,088	$AgPb_{50}$	11,334	(21)	11,355

	M		ber.		M		ber.
Sn_2Hg	9,362	(10°)	9,282	Pb_2Hg	11,979	(16°)	12,008
$SnHg$	10,369	(14)	10,313	$PbHg$	13,484	(16)	12,358
$SnHg_2$	11,456	(11)	11,373	$PbHg_2$	12,815	(16)	12,734

Ausdehnung von Metallen und Legirungen.

Von der Untersuchung, welche C. F. Calvert und G. C. Lowe über die Ausdehnung von Metallen und Legirungen ausgeführt haben, giebt eine weitere, auch noch auszugsweise Mittheilung Derselben (1) für die Metalle die schon im vorhergehenden Jahresberichte, S. 10 angeführten Zahlen, für die Legirungen noch nicht die definitiven Resultate.

Leitfähigkeit der Legirungen für Electricität.

Auf Untersuchungen über die electrische Leitfähigkeit der Legirungen, welche A. Matthiessen (2) veröffentlicht hat, können wir hier, was die specielleren, theils von Matthiessen selbst, theils von Holzmann erhaltenen numerischen Resultate betrifft, nur hinweisen und folgende allgemeinere Ergebnisse hervorheben. Nach Matthiessen können die Metalle hinsichtlich ihres Verhaltens in Legirungen in zwei Klassen getheilt werden, nämlich A in Metalle, welche untereinander legirt die Electricität in dem Verhältniß ihrer relativen Volume leiten, und B in Metalle, welche mit einem Metall der Klasse A oder untereinander legirt die Electricität nicht in dem Verhältnisse ihrer Volume leiten, sondern stets schlechter. Zur Klasse A gehören Blei, Zinn, Cadmium und Zink; zur Klasse B müssen

(1) Lond. R. Soc. Proc. X, 315; Phil. Mag. [4] XX, 230; N. Arch. ph. nat. IX, 157. — (2) Pogg. Ann. CX, 190; Chem. Centr. 1860, 897, 920; die allgemeineren Resultate Lond. R. Soc. Proc. X, 205; Phil. Mag. [4] XX, 63; N. Arch. ph. nat. IX, 260.

Wismuth, Quecksilber, Antimon, Platin, Palladium, Eisen, Aluminium, Natrium, Gold, Kupfer, Silber und wahrscheinlich die meisten der übrigen Metalle gerechnet werden. Matthiessen erörtert noch, auch mit Rücksicht auf die bezüglich des spec. Gewichtes von Legirungen gefundenen Resultate, daſs wohl die meisten Legirungen lediglich Lösungen eines Metalles im anderen sind, daſs nur in wenigen Fällen (wie z. B. bei einigen der Gold-Zinn- und Gold-Blei-Legirungen) chemische Verbindungen angenommen werden dürfen, und daſs einige (Silber-Kupfer- und Wismuth-Zink-) Legirungen als mechanische Gemenge betrachtet werden können.

Kalium u. Natrium.

C. E. Long (1) hat Mittheilungen gemacht über krystallisirtes Natrium und Kalium. Deutliche Krystalle erhielt er durch Einschmelzen dieser Metalle in vorgängig mit Leuchtgas gefüllte Glasröhren, wofür er besondere Vorsichtsmaſsregeln angiebt, Schmelzen des Metalls, theilweises Erstarrenlassen, und Abflieſsenlassen des noch Flüssigen von den Krystallen in das andere Ende der Röhre; Kalium ist schwieriger deutlich krystallisirt zu erhalten als Natrium, da das erstere bei dem Abkühlen nach dem Schmelzen erst taigig wird. Die Krystalle beider Metalle gehören nach Long dem quadratischen System an; der ebene Winkel auf den Flächen der Pyramiden an der Spitze derselben ist bei Natrium = 50°, bei Kalium = 76°. Läſst man Licht wiederholt von Natriumflächen reflectiren, so zeigt das Metall rosenrothe Farbe; das Kalium zeigt grünliche oder grünlich-bläuliche Färbung.

Kalium- u. Natriumsalze.

J. J. Pohl (2) hat erörtert, daſs Bérard's Untersuchung (3) wasserhaltiger Krystalle von kohlens. Kali nicht, wie dies gewöhnlich angenommen wird, die Existenz

(1) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 122; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 593; J. pharm. [3] XXXVIII, 387. — (2) Wien. Acad. Ber. XLI, 630; J. pr. Chem. LXXXII, 156; Chem. Centr. 1861, 301. — (3) Annales de chimie LXXI, 41.

Kalium- u. Natriumsalze. eines Salzes $KO, CO_2 + 2HO$ darthue. Er selbst fand die Zusammensetzung grofser Krystalle, zugespitzter sechsseitiger Säulen, welche sich in gesättigter wässeriger Potaschelösung bei langem Aufbewahren derselben gebildet hatten (diese Krystalle lösten sich in Wasser unter Erwärmung), nach dem Trocknen bei 100° (bei dieser Temperatur zeigten sich nur Spuren von Verwitterung) der Formel $KO, CO_2 + HO$ entsprechend; die Zusammensetzung des nur über Schwefelsäure getrockneten Salzes entsprach der Formel $2(KO,CO_2) + 3HO$. Ganz gleiche Zusammensetzungsverhältnisse ergab ein einmal käuflich erhaltenes feinkörnig-krystallinisches kohlens. Kali, an welchem noch festgestellt wurde, dafs das bei 100° zurückgehaltene Wasser bei 130 bis 135° langsam ausgetrieben wird.

Nach Scheerer (1) verliert bei Dunkelrothglühhitze getrocknetes einfach-kohlens. Natron bei Gelbgluth (der von einer Plattner'schen Gebläse-Weingeistlampe hervorgebrachten Hitze) 1,35, bei Orangegluth entwässertes einfach-kohlens. Kali bei Gelbgluth 0,50 pC. an Gewicht, und beruht dieser Gewichtsverlust auf dem Freiwerden von Kohlensäure bei höheren Hitzegraden, die in niederen Temperaturen wieder aufgenommen wird. Scheerer ist der Ansicht, das Verhältnifs der Aequivalentgewichte der Alkalien und der Kohlensäure sei bei verschiedenen Temperaturen ein wechselndes.

Mitscherlich (2) hatte ein aus einer Kelpfabrik zu Glasgow erhaltenes Salz als hexagonal-krystallisirtes optisch-einaxiges schwefels. Kali beschrieben. Penny (3) hatte für ein gleichfalls bei der technischen Verwerthung des Kelps zu Glasgow gewonnenes Salz, s. g. *Platesulphate of potash*, die Zusammensetzung $3(KO, SO_3) + NaO, SO_3$

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVI, 134 u. 149. — (2) Pogg. Ann. LVIII, 468. — (3) Jahresber. f. 1855, 332.

Kalium- u. Natriumsalze.

gefunden. Die Vermuthung, dafs die Krystallform des letzteren Salzes die von Mitscherlich für hexagonales schwefels. Kali angegebene sein könne (1), ist nach C. v. Hauer's (2) Mittheilung durch Schrauf's Untersuchung solchen Salzes bestätigt worden, für welches auch Hauer den Schwefelsäuregehalt der von Penny angegebenen Formel entsprechend fand; hexagonale Combinationen, wie sie Senarmont (3) für schwefels. Kali beschrieben, erhält man nach Hauer auch mit der Zusammensetzung $3(KO,SO_3) + NaO, SO_3$ als spätere Anschüsse aus einer 1 Aeq. NaO, SO_3 und 3 Aeq. KO, SO_3 enthaltenden Lösung (die ersten Anschüsse sind reines schwefels. Kali in den gewöhnlichen rhombischen Combinationen). Hauer bezweifelt hiernach überhaupt, dafs das reine schwefels. Kali hexagonale Krystallform zeigen könne.

R. V. Tuson (4) beschrieb die Ausscheidung von Chlornatrium in Form nadelförmiger rectangulärer Prismen an animalischen Substanzen, die mit Zusatz von Salz längere Zeit aufbewahrt waren.

Cäsium.

Bunsen (5) hat mitgetheilt, dafs bei seinen gemeinsam mit Kirchhoff ausgeführten Untersuchungen über Analyse durch Spectralbeobachtungen (vgl. bei analytischer Chemie) sich in der Mutterlauge verschiedener Soolwasser neben Kalium, Natrium und Lithium noch ein viertes Alkalimetall als anwesend zu erkennen gab, dessen Chlorverbindung dann auch aus solchen Mutterlaugen isolirt

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 333. — (2) Wien. Acad. Ber. XL, 597. — (3) Rammelsberg's neueste Forschungen in d. krystallogr. Chem., 34. An der Combination $\infty P . 0P . P$ sei $0P : P = 126^{\circ}37'$. — (4) Chem. News II, 73; im Ausz. Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 269; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 781; J. pharm. [3] XXXIX, 72 (vgl. die Bemerkungen an letzteren beiden Orten, dafs die beschriebenen Nadeln wohl nur Aggregate von Würfeln oder Octaëdern gewesen); Rép. chim. pure II, 386. — (5) Berl. Acad. Ber. 1860, 221; J. pr. Chem. LXXX, 477; Chem. News III, 132.

wurde. Dieses Metall läſst in dem blauen Theile des Spectrums zwei characteristische Linien auftreten, wonach es als *Cäsium* (*caesius* blaugrau) benannt wurde (1); seine Chlorverbindung giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag; sein salpeters. Salz ist in Alkohol löslich. Die Veröffentlichung der specielleren Untersuchung dieses und noch eines neuen Alkalimetalls gehört dem Jahre 1861 an.

Baryum-Verbindungen.

Das Vorkommen des Baryts in Mineralwassern besprach Flechsig (2). — Bloxam's Versuche über krystallisirtes Baryt- und Strontianhydrat (3) sind nun ausführlicher veröffentlicht worden (4).

C. v. Hauer (5) erhielt das Brombaryum unter übrigens gleichen Umständen bald wie Balard in feinen Nadeln, bald wie Rammelsberg in groſsen mit Chlorbaryum isomorphen Krystallen anschieſsend; in beiden Formen hatten die Krystalle die Zusammensetzung $BaBr + 2HO$.

Strontium.

Strontium und auch Lithium fanden A. und F. Dupré (6) nach Bunsen und Kirchhoff's Verfahren zur chemischen Analyse durch Spectralbeobachtungen im Themsewasser und in anderem in London zum Verbrauch kommenden Wasser.

Nach einer gelegentlichen Beobachtung von Bunsen und Kirchhoff (7) scheint es, als ob bei dauerndem Ueberspringen electrischer Funken zwischen zwei oberflächlich oxydirten Strontiumstückchen in einer Wasserstoffgas-Atmosphäre Reduction des Strontians stattfinde.

Calcium.

Im Anschluſs an seine früheren Angaben (8), wie die Erdmetalle aus ihren Chlorverbindungen durch Natrium zu reduciren und mit schweren Metallen legirt zu erhalten

(1) Vgl. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 770; Chem. Centr. 1861, 160. — (2) Aus d. balneolog. Zeitschr. IX, Nr. 7 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 397. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1859, 131 f. — (4) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 48. — (5) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 447; J. pr. Chem. LXXX, 230; Chem. Centr. 1860, 423. — (6) Phil. Mag. [4] XX, 373. — (7) Pogg. Ann. CX, 166. — (8) Jahresber. f. 1859, 129.

Calcium.

sind, hat Caron (1) über die Reduction des Calciums jetzt Folgendes mitgetheilt. Bringt man ein Gemenge von 300 Th. geschmolzenem und gepulvertem Clorcalcium mit 400 Th. granulirtem destillirtem Zink und 100 Th. Natrium in Stücken in einen im Rothglühen erhaltenen Tiegel, mäfsigt das Feuer, wenn Zinkflammen aus dem Tiegel hervordringen, und regulirt es während einer Viertelstunde, so dafs die Temperatur möglichst hoch bleibt und doch möglichst wenig Zink sich verflüchtigt, und nimmt dann den Tiegel aus dem Feuer, so erhält man einen gut vereinigten, brüchigen, glänzenden Bruch und manchmal oberflächlich quadratische Prismen zeigenden Metallklumpen, eine Legirung von Zink und (10 bis 15 pC.) Calcium, welche durch Wasser kaum, auch durch Schwefel- und Oxalsäure nur schwach angegriffen, durch Salzsäure und Salpetersäure rasch gelöst wird. Durch starkes Erhitzen dieser Legirung (sie mufs natriumfrei sein und ist in möglichst grofsen Stücken anzuwenden) in einem aus Gaskohle gefertigten Tiegel läfst sich das Zink verflüchtigen und das Calcium zusammengeschmolzen erhalten (dasselbe ist nicht bemerkbar flüchtig, aber bei der Verflüchtigung des Zinks wird es in beträchtlicher Menge mit fortgerissen). So dargestellt zeigte das Calcium (2) frisch geritzt messinggelbe Farbe, das spec. Gew. 1,6 bis 1,8; an feuchter Luft zerfällt es zu einem grauen Pulver; es verbrennt in der Löthrohrflamme (weil es sich mit Kalk überzieht) nur schwierig, und ohne einen Rauch zu bilden. Bei der Verbrennung seiner Feilspähne zeigt es rothe Funken. — In gleicher Weise wurden Legirungen von Zink mit Baryum,

(1) Compt. rend. L, 547; Instit. 1860, 90; Rép. chim. pure II, 111; Ann. Ch. Pharm. CXV, 355; J. pr. Chem. LXXX, 188; Chem. Centr. 1860, 459. — (2) Es wurde nie ganz frei von Eisen erhalten; bei Anwendung unreinen Zinkes concentriren die Verunreinigungen sich bei dem Calcium, und dann hält dieses neben Eisen und Blei auch eine erhebliche Menge Zink zurück, die sich nicht verflüchtigen läfst.

Strontium u. a. erhalten, über welche Caron später Genaueres mittheilen will.

Kalksalze. Ueber die Vermehrung der Löslichkeit des kohlens., des schwefels. und des phosphors. Kalks durch Ammoniaksalze, namentlich durch salzs., salpeters. und schwefels. Ammoniak, hat Mène (1) Mittheilungen gemacht.

G. Rose hat seine Untersuchungen über die heteromorphen Zustände des kohlens. Kalks (2) fortgesetzt.

In einer ersten Mittheilung (3) beschreibt Rose zunächst Versuche über das Verhalten des kohlens. Kalks bei hoher Temperatur mit Flufsmitteln und für sich. Wird eine kleine Menge Chlorcalcium in schmelzendem kohlens. Natron-Kali gelöst, die erstarrte und erkaltete Masse in Wasser gelöst und der hierbei bleibende Rückstand mikroscopisch untersucht, so zeigt dieser, wenn zur Auflösung kaltes Wasser angewendet wurde, kleine Kügelchen, welche allmälig zu Kalkspath-Rhomboëdern werden, während bei der Lösung in siedendem Wasser der Rückstand aus Arragonit-Prismen besteht, welche bei längerer Berührung mit der erkalteten Flüssigkeit oder mit reinem Wasser zu Rhomboëder-Aggregaten werden. Ganz gleiche Resultate wurden erhalten, als kohlens. Kalk in geschmolzenem kohlens. Natron-Kali gelöst und die erstarrte Masse dann mit kaltem oder mit heifsem Wasser hehandelt wurde. Der nach dem Erhitzen von oxals. Kalk bis zum schwachen Rothglühen bleibende kohlens. Kalk besteht aus mikroscopischen Kügelchen, die aber bei dem Stehen unter Wasser und selbst bei dem Kochen mit demselben ihr Ansehen nicht verändern. Die bekannte Angabe von Hall, dafs Kreide oder dichter Kalkstein durch starkes Erhitzen unter hohem

(1) Compt. rend. LI, 180; Rép. chim. pure II, 380; Dingl. pol. J. CLVII, 465; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 660. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1856, 878; f. 1858, 126. — (3) Berl. Acad. Ber. 1860, 365; Pogg. Ann. CXI, 156; J. pr. Chem. LXXXI, 388; Jahrb. Min. 1860, 705; Chem. Centr. 1860, 817; Instit. 1860, 406; Rép. chim. pure III, 132.

Kalksalze.

Druck zu rhomboëdrischem kohlens. Kalk werde, wird durch Rose bestritten; durch starkes Glühen von Kreide in einem geschlossenen eisernen Rohr (das übrigens während des Versuchs platzte) wurde dieselbe, wo sie nicht (oberflächlich) zu Aetzkalk geworden war, nur dichter, sonst in ihrer Structur nicht verändert, und dasselbe fand sich bei Kalksteinstücken, die im Kalkofen gebrannt einen Kern von kohlens. Kalk bewahrt hatten, für diesen. — Als eine Lösung von kohlens. Kalk in kohlensäurehaltigem Wasser in einem Becherglas bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt wurde, bildete sich eine aus Rhomboëdern bestehende Haut und ein aus Kügelchen bestehender Bodensatz; bei dem Stehen der Lösung in einem geheizten Ofenraum bildete sich, in viel kürzerer Zeit, eine aus Arragonit-Prismen bestehende Haut und ein aus Kalkspath-Rhomboëdern bestehender Bodensatz; Rose hielt es für wahrscheinlich, daſs der kohlens. Kalk sich auf nassem Wege bei höherer Temperatur nur dann als Kalkspath abscheide, wenn er mit einer Atmosphäre von kohlens. Gas umgeben ist oder sich unter einer Entwickelung von kohlens. Gas abscheidet (vgl. S. 122). Versuche zur Bestimmung der Temperaturen, bei welchen der kohlens. Kalk sich aus seiner Lösung in kohlensäurehaltigem Wasser als Kalkspath oder als Arragonit abscheidet, ergaben, daſs bei Kochhitze und bei 90° sich vorzugsweise Arragonit bildet, bei niederer Temperatur die Bildung des Arragonits ab- und die des Kalkspaths zunimmt und die Grenze der Arragonitbildung zwischen 50 und 30° liege.

In einer zweiten Mittheilung (1) beschreibt Rose zuvörderst Versuche, wo er durch sehr allmälige Mischung eines Kalk- und eines kohlens. Salzes, in Folge der Diffusion ihrer Lösungen nach Drevermann's Verfahren (2),

(1) Berl. Acad. Ber. 1860, 575; Pogg. Ann. CXII, 43; J. pr. Chem. LXXXII, 351; Chem. Centr. 1861, 97. — (2) Jahresber. f. 1858, 7.

Kalksalze. kohlens. Kalk sich langsam abscheiden liefs, und hier ergab sich, dafs Arragonit sich auch bei gewöhnlicher Temperatur bilden kann, wenn nur die Flüssigkeiten, aus denen sich der kohlens. Kalk absetzt, sehr verdünnt sind. Rose fand weiter, dafs bei der Verdunstung einer Lösung von kohlens. Kalk in kohlensäurehaltigem Wasser auf einer Glasplatte bei gewöhnlicher Temperatur Kreide in kleinen Kügelchen, Kalkspath in Rhomboëdern und Scheiben und (aus sehr verdünnten Lösungen) Arragonit in kleinen Stäben sich bilden. Bei der Verdunstung des Kalkwassers an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich, je nach dem Grade der Concentration, ein Gemenge von Kalkhydrat und gewässertem kohlens. Kalk, oder reiner gewässerter kohlens. Kalk, oder (bei noch gröfserer Verdünnung) wasserfreier rhomboëdrischer kohlens. Kalk; bei der Verdunstung des Kalkwassers bei 100° aber erhält man, wenn die Auflösung gesättigt ist, ein Gemenge von Arragonit mit Kalkhydrat, wenn sie verdünnt ist, nur Arragonit, oder wenn die Temperatur etwas niedriger ist, ein Gemenge von Arragonit und Kalkspath. Bei dem Einleiten von kohlens. Gas in Kalkwasser scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur der kohlens. Kalk in mikroscopischen Kügelchen aus, die allmälig gröfser werden und sich später zu Rhomboëdern umwandeln; bei 100° hingegen scheidet sich der kohlens. Kalk (unabhängig von der Verdünnung der Flüssigkeit) in Form von Arragonit-Prismen aus. — Nachträglich theilt Rose noch mit, dafs bei längerem Erhitzen eines mit der Lösung von kohlens. Kalk in kohlensäurehaltigem Wasser ganz gefüllten Glasgefäfses sich an den Wandungen desselben deutliche mikroscopische Kalkspath-Rhomboëder absetzen, und sich also auch in höherer Temperatur aus concentrirten Lösungen Kalkspath bildet.

Magnesium-Verbindungen. Heintz (1) hat Versuche mitgetheilt, welche G. E.

(1) Pogg. Ann. CX, 613; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1860, 466; J. pr. Chem. LXXXI, 252; Chem. Centr. 1860, 861; Zeitschr. f. d.

Magnesium-Verbindungen.

Richter unter seiner Leitung über die künstliche Nachbildung von Boracit ausgeführt hat. Das zum Ziele führende Verfahren bestand darin, eine Mischung von wasserfreiem Chlormagnesium mit vielem Chlornatrium in einem Platintiegel mit einem Zusatz von Borsäure und Magnesia, beide in wasserfreiem Zustande, in einem Windofen heftig zu glühen, die geschmolzene Masse möglichst langsam erkalten zu lassen, sie dann mit Wasser auszuziehen und das sich in Wasser nicht lösende Pulver, das unter dem Mikroscop als ein Gemenge regulärer und prismatischer Krystalle erscheint, während mehrerer Tage mit kalter concentrirter Salzsäure zusammenstehen zu lassen, wo die prismatischen Krystalle sich lösen (1). Die hierbei ungelöst bleibenden regulären Krystalle zeigen die Form (O und $\frac{O}{2}$), die Pyroëlectricität und die Zusammensetzung ($2(3MgO, 4BO_3) + MgCl$) des Boracits. Für die prismatisch krystallisirte Substanz hält es Heintz für wahrscheinlich, daſs sie ein Gemenge der Verbindungen $2MgO, BO_3$ und MgO, BO_3 ist.

Cer-Verbindungen.

F. M. Stapff (2) hat Beobachtungen über die Ceroxyde veröffentlicht. Ceroxydul (das schwefels. Ceroxydul-Kali diente zu den meisten der von Stapff angestellten Versuche) reducirt, auch bei Kochen und im Sonnenlicht, aus Goldchlorid kein Gold, Lanthan- und wahrscheinlich auch Didymoxydullösung eben so wenig. Ceroxydul wird in einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung des schwefels. Ceroxydul-Kali's durch

ges. Naturw. XVI, 121; Rép. chim. pure III, 134. — (1) Das Gemenge von Chlornatrium und Chlormagnesium muſs in starkem Ueberschuſs angewendet werden; werden demselben etwa 3 Aeq. Magnesia auf 4 Aeq. Borsäure zugesetzt, so entstehen viele prismatische und nur wenige aber deutliche Boracit-Krystalle, während bei Zusatz von nur halb so viel Magnesia im Verhältniſs zur Borsäure nur wenige prismatische und viele aber äuſserst kleine Boracit-Krystalle entstehen. — (2) J. pr. Chem. LXXIX, 257; im Ausz. Rép. chim. pure II, 318.

Cer-Verbindungen.

übermangans. Kali erst höher oxydirt, das hierbei entstandene Ceroxyd dann aber durch die vorhandene Salzsäure wieder unter Chlorentwickelung reducirt; neuer Zusatz von übermangans. Kali bewirkt nun wieder Oxydation, und diese und die Reduction treten abwechselnd ein, bis alle in der Lösung befindliche Salzsäure gesättigt ist. Bei dem Einleiten von Chlor in eine saure Lösung des schwefels. Ceroxydul-Kali's scheint nach Stapff Bildung von Ceroxydsalz stattzufinden, aber bei dem Fällen mit Kali werde das Ceroxyd zu Oxyduloxyd reducirt. Weitere Versuche wurden darüber angestellt, welche Oxydationsstufen des Cers bei dem Glühen des salpeters. Ceroxyds an der Luft und in einer Wasserstoffgasatmosphäre entstehen; bestimmte Resultate wurden nicht erhalten. Wir müssen bezüglich der Einzelnheiten dieser Versuche, wie auch der zur Trennung des Lanthanoxyds von Cer- und Didymoxyduloxyd und zur Trennung des Lanthans vom Mangan, Cer und Didym angestellten auf die Abhandlung verweisen.

Beiträge zur Kenntnifs der Ceroxydulverbindungen hat auch Czudnowicz (1) veröffentlicht. Zur Darstellung reiner Cerverbindungen aus dem nach den üblichen Methoden aus schwedischem Cerit gewonnenen Gemenge der Oxyde von Cer, Lanthan und Didym wendete er Bunsen's Verfahren (2) an, welches er in folgender Weise modificirte. Die Krystalle des Ceroxydoxydul, Lanthan- und Didymoxyd und Magnesia enthaltenden salpeters. Salzes wurden vorsichtig unter stetem Umrühren auf dem Sandbade bei etwa 250 bis 300° erhitzt, bis nach vorausgegangenem Schmelzen und eingetretener Zersetzung sich in der entstandenen milchigen Masse am Boden der Schale braunes Oxyd abzusetzen begann; die Masse wurde nun

(1) J. pr. Chem. LXXX, 16; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 1011; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 582; Rép. chim. pure II, 316. — (2) Jahresber. f. 1858, 129.

erkalten gelassen und mit viel kochendem Wasser, dann mit schwach-salpetersäurehaltigem Wasser behandelt, wo sich basisch-salpeters. Ceroxydoxydul ausschied, das durch Decantiren gereinigt wurde; die hierbei erhaltenen Flüssigkeiten wurden zur Krystallisation gebracht und die Krystalle in derselben Weise behandelt, wo der ganze noch darin enthaltene Cergehalt als basisch-salpeters. Salz gewonnen wurde. Bei anderen Operationen wurde reines basisches schwefels. Ceroxydoxydul nach dem von Hermann angegebenen Verfahren dargestellt. Aus der Lösung dieses Salzes in Schwefelsäure erhielt Czudnowicz das in hexagonalen Prismen krystallisirende Salz mit der dafür von Rammelsberg (1) gefundenen Zusammensetzung $3(CeO, SO_3) + Ce_2O_3, 3SO_3 + 18HO$. Schwefels. Ceroxydul, aus dem basischen schwefels. Oxydoxydul durch Lösen in Schwefelsäure und Reduction mittelst schwefliger Säure oder Alkohol erhalten, krystallisirt mit mindestens zwei verschiedenen Wassergehalten : bei allmäligem Verdampfen der möglichst concentrirten Lösung bei 100° und auch bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure krystallisirt $CeO, SO_3 + 3HO$ in luftbeständigen, netzartig verwebten sechsseitigen und anscheinend sechsflächig zugespitzten Säulen; neben diesem Salze krystallisirt in der Wärme noch ein anderes in büschelförmig verwachsenen, an den Enden zugeschärften monoklinometrischen Prismen, nach Czudnowicz' Analysen $3(CeO, SO_3) + 5HO$ und vielleicht identisch mit dem von Hermann als $CeO, SO_3 + 2HO$ und dem von Otto und von Beringer als $2(CeO, SO_3) + 3HO$ beschriebenen Salz, welches nach dem Abgiefsen der warmen Mutterlauge rasch unter Aufnahme von Wasser undurchsichtig weifs wird. Aus der Mischung der Lösungen von gleichen Gewichtstheilen schwefels. Ceroxydul und schwefels. Kali,

(1) Jahresber. f. 1859, 136.

Cer-Verbindungen.

und überhaupt wenn das letztere Salz vorherrschend ist, scheidet sich bald das Doppelsalz CeO, SO_3 + KO, SO_3 als weifser krystallinischer Niederschlag aus; eine Mischung der Lösungen von 1 Th. schwefels. Ceroxydul und $^1/_2$ Th. schwefels. Kali, und überhaupt wenn auf 1 Aeq. des letzteren Salzes 3 oder mehr Aeq. des ersteren kommen, giebt allmälig eine körnige Ausscheidung von 3 (CeO, SO_3) + KO, SO_3 + 2 HO. Eine Mischung der Lösungen von schwefels. Ceroxydul und schwefels. Natron gab, in welchem Verhältnisse diese Salze auch darin enthalten sein mochten, das Doppelsalz 3 (CeO, SO_3) + NaO, SO_3 + 2 HO als schwerlöslichen weifsen krystallinischen Niederschlag. Eine schwefels. Ceroxydul und schwefels. Ammoniak enthaltende Lösung scheidet, möglichst concentrirt zum Sieden erhitzt, schwefels. Ceroxydul-Ammoniak als krystallinisches Pulver aus; bei dem Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure bei niedrigerer Temperatur krystallisirt das Doppelsalz (bei einem Ueberschusse eines der einfachen Salze neben diesem) in anscheinend monoklinometrischen Krystallen 3 (CeO, SO_3) + NH_4O, SO_3 + 7 HO, die bei 150° wasserfrei werden. Durch Mischung der Lösungen äquivalenter Mengen von schwefels. Ceroxydul (dieses läfst man vortheilhaft in geringer Menge vorwalten) und Baryumplatincyanür, Eindampfen des Filtrats im Wasserbade, Ausziehen des Rückstandes mit warmem Alkohol, Lösen des Abdampfrückstandes dieses Auszuges in Wasser und Krystallisirenlassen erhält man schöne gelbe, stark fluorescirende Prismen mit lasurblauem Flächenschiller und zeisiggrünem Axenschimmer von der Zusammensetzung PtCy, CeCy + 6 HO, welche luftbeständig sind, über Schwefelsäure 3 HO verlieren, durch Erhitzen nicht unzersetzt wasserfrei zu erhalten sind; aus der alkoholischen Lösung krystallisirt dieses Doppelcyanür schwierig in weifsen, weniger Wasser enthaltenden Krystallen, die an der Luft oder rascher beim Anhauchen unter Wasseraufnahme zu der gelben Verbindung werden.

Ueber die Darstellung des als Arzneimittel in Vorschlag gebrachten oxals. Ceroxyduls hat F. F. Mayer (1) Mittheilungen gemacht.

Lanthan-Verbindungen.

Czudnowicz (2) hat auch Beiträge zur Kenntnifs der Lanthanoxydsalze veröffentlicht. Als Ausgangspunkt für die Darstellung derselben diente ein Gemenge von Lanthanoxyd und Didymoxyd mit Magnesia, aus welchem das Cer im Wesentlichen nach dem von Bunsen (3) angegebenen Verfahren entfernt worden war. Zur Abscheidung der Magnesia wurde dieses Gemenge in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Chlorammonium versetzt und mit kohlens. Ammoniak gefällt, mit dem Niederschlag diese Behandlung noch 3- bis 4mal wiederholt, zuletzt die ausgefällten kohlens. Salze in Salpetersäure gelöst und nach Zusatz einer hinreichenden Menge Chlorammonium mittelst Oxalsäure ausgefällt. Das durch Glühen dieses Niederschlags erhaltene Oxydgemenge war frei von Cer und Magnesia; das darin enthaltene Lanthanoxyd wurde nach Mosander's Verfahren (4) möglichst vom Didymoxyd befreit. Das schwefels. Lanthanoxyd krystallisirt bei langsamem Verdunsten der in der Kälte gesättigten Lösung bei 100° in glänzenden weifsen (5) stern- oder netzförmig gruppirten Prismen $LaO, SO_3 + 3HO$, welche luftbeständig sind und bei vorsichtigem schwachem Glühen das Krystallwasser verlieren ohne dafs das wasserfreie Salz Zersetzung erleidet. Lanthanplatincyanür wird in ganz

(1) Aus Procter's Amer. Journ. of Pharm. 1860, XXXII, 1 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 401; Chem. News II, 27. — (2) J. pr. Chem. LXXX, 31; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 996; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 633; Rép. chim. pure II, 321. — (3) Jahresber. f. 1858, 129. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1849, 263. — (5) Ein geringer Rückhalt an Didym verursachte einen schwachen Stich ins Amethystrothe; dieser Rückhalt zeigte sich auch bei der optischen Prüfung des Salzes nach Gladstone's Verfahren (Jahresber. f. 1857, 568) und darin, dafs das aus dem Salz erhaltene Lanthanoxyd nicht rein sondern (in Folge der Beimengung von etwas Didymhyperoxyd) schmutzig weifs war.

Lanthanverbindungen.

entsprechender Weise erhalten, wie es S. 126 für die Cerverbindung angegeben ist; es krystallisirt aus der wässerigen Lösung in glänzenden rhombischen, durch ein brachydiagonales Doma begrenzten Prismen PtCy + LaCy + 6HO, welche Dichroïsmus zeigen (die Körperfarbe ist gelb, in's Orange neigend, der Flächenschiller blau), über Schwefelsäure unter scharlachrother Färbung 3, im leeren Raume über Schwefelsäure unter schmutzig-gelbbrauner Färbung 5HO verlieren; aus der Lösung in starkem Alkohol krystallisirt das Doppelcyanür [illegible]wierig in weniger Wasser enthaltenden farblosen, du[illegible] Aufnahme von Wasser sich rasch gelb färbenden Krystallen. Oxals. Lanthanoxyd wird aus der Lösung eines Lanthanoxydsalzes durch Oxalsäure oder oxals. Ammoniak (im letzteren Falle hält es hartnäckig geringe Mengen Ammoniak zurück) als weifses krystallinisches, in Wasser unlösliches, in Säuren schwerlösliches Pulver, LaO, C_2O_3 + 3HO, gefällt, welches bei 180° ohne weitere Zersetzung wasserfrei wird. Schwefels. Lanthanoxyd und bernsteins. Ammoniak geben das bernsteins. Lanthanoxyd als einen weifsen krystallinischkörnigen, in Wasser kaum, in Säuren und in bernsteins. Ammoniak leicht löslichen Niederschlag, welcher unter dem Mikroscop feine, häufig sternförmig gruppirte Nadeln zeigt und lufttrocken 2LaO, $C_8H_4O_6$ + 3HO ist (bei 150 bis 180° wird dieses Salz wasserfrei, erst über 200° zersetzt). In entsprechender Weise wurden ferner erhalten: weins. Lanthanoxyd als ein in Wasser unlöslicher, in Säuren und in weins. Ammoniak leicht löslicher weifser amorpher Niederschlag, lufttrocken 2LaO, $C_8H_4O_{10}$ + 6HO (bei 100° wird dasselbe wasserfrei, bei wenig höherer Temperatur zersetzt); das nach Zusammensetzung und Verhalten ganz ähnliche traubens. Salz; das citrons. Salz, welches sich als ein amorpher Niederschlag ausscheidet, der allmälig krystallinisch (dann auch schwerer löslich) wird und in diesem Zustande 3LaO, $C_{12}H_5O_{11}$ + 7HO ist (bei 100° oder im Exsiccator verliert es 2HO; bei 150

bis 180° wird es wasserfrei); das benzoës. Salz als krystallinisch-körniger, in Wasser schwer löslicher Niederschlag LaO, $C_{14}H_5O_3 + 2HO$ (es wird bei 100 bis 150° wasserfrei); das hippurs. Salz als ein in Wasser schwer, in Säuren leicht löslicher krystallinischer Niederschlag LaO, $C_{18}H_8NO_5 + 3HO$ (bei 100 bis 130° wird es wasserfrei, bei wenig höherer Temperatur zersetzt). Bei dem Verdunsten einer Lösung von Lanthanoxyd oder des kohlens. Salzes in Essigsäure über Schwefelsäure und Aetzkalk krystallisirt LaO, $C_4H_3O_3 + 2HO$ in farblosen Nadeln und weifsen Häuten; das Salz läfst sich nicht ohne Zersetzung (die schon gegen 120° beginnt) entwässern; die Krystalle verwittern.

Aluminium.

Zu Bibra's (1) Angaben über die allmälige Oxydation des Blattaluminiums und die Brüchigkeit des Aluminiumdrahts bemerkt Werther (2), dafs Blech und Draht aus Pariser Aluminium sich jahrelang oxydfrei erhielten und der letztere ganz biegsam war.

Nach Wöhler (3) läfst sich die glänzende Verbrennung des Aluminiums in Sauerstoffgas gut in der Art zeigen, dafs man einen Splitter Holzkohle mit Blattaluminium umgiebt und durch Erhitzen des vorstehenden Endes der Kohle bis zum Glühen die Entzündung des Metalls einleitet. In Chlorgas entzündet sich das Blattaluminium nicht von selbst.

Aluminium-Verbindungen.

Bei einem Versuche Wöhler's (4), wo 10 Th. Titansäure, 30 Th. Kryolith, 30 Th. eines Gemenges von gleichen Theilen Chlorkalium und Chlornatrium und 5 Th. Aluminium etwa eine Stunde lang guter Silberschmelzhitze ausgesetzt wurden, ergab sich eine poröse, schwarz und bläulich gefärbte Schlacke, welche blätterig gewordenes

(1) Jahresber. f. 1859, 142. — (2) J. pr. Chem. LXXXI, 320. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXVI, 127 (vgl. 256). — (4) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 248; im Ausz. J. pr. Chem. LXXX, 255; Chem. Centr. 1860, 408; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 238; Rép. chim. pure II, 160.

Aluminium-Verbindungen.

Aluminium einschlofs, und dieses hinterliefs bei dem Lösen in Natronlauge eine Menge metallglänzender tombakfarbiger Krystallblätter. Letztere wurden durch Benetzung mit verdünnter Salzsäure hell-stahlfarben; sie bestanden, analog der früher untersuchten Chromverbindung (1), aus Aluminium, Titan und Silicium, ergaben das spec. Gew. = 3,3, waren unschmelzbar vor dem Löthrohr, liefen beim Glühen gelb, dann stahlblau an, verbrannten in Chlorgas erhitzt mit grofsem Glanz, lösten sich in Salzsäure langsam unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Bildung von Siliciumoxyd. Eine siliciumreichere Verbindung wurde in fast silberweifsen Krystallblättern von 2,7 spec. Gew. erhalten, als die Schmelzung bei Nickelschmelzhitze vorgenommen wurde.

Nach einer späteren Mittheilung Wöhler's (2) hat Michel die Verbindung des Aluminiums mit Titan in mikroscopischen quadratischen Tafeln erhalten, welche die Zusammensetzung Al_3Ti ergaben (also siliciumfrei waren) und beim Erhitzen in Chlorwasserstoffgas unter Feuererscheinung in die Chloride der Bestandtheile umgewandelt wurden. Michel hat auch noch krystallisirte Verbindungen von Aluminium mit mehreren anderen Metallen dargestellt. Als 15 Th. Wolframsäure, 30 Th. Kryolith, 30 des Gemenges von Chlorkalium und Chlornatrium und 15 Th. Aluminium bei guter Glühhitze zusammengeschmolzen wurden, ergab sich ein Regulus, welcher bei dem Auflösen des überschüssigen Aluminiums in verdünnter Salzsäure ein eisengraues krystallinisches Pulver hinterliefs; letzteres zeigte unter dem Mikroscop rhombische Prismen, ergab das spec. Gew. 5,58, die Zusammensetzung Al_4W, wurde von kalten concentrirten Säuren nicht angegriffen, in der Hitze aber von Salpetersäure unter Abscheidung

(1) Jahresber. f. 1858, 159. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXV, 102; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXII, 237; Chem. Centr. 1860, 854; Phil. Mag. [4] XX, 377; Rép. chim. pure III, 49.

Aluminium-Verbindungen.

gelber Wolframsäure oxydirt, von Salzsäure mit tiefbrauner Farbe gelöst, durch heifse Natronlauge unter Lösung des Aluminiums und Zurücklassen von reinem Wolfram zersetzt. Als Molybdänsäure in Flufssäure gelöst, der Abdampfrückstand mit Kryolith, Chlorkaliumnatrium und Aluminium in dem eben angegebenen Verhältnifs zusammengeschmolzen und der resultirende Regulus mit Natronlauge behandelt wurde, blieb ein durch einen Ueberzug von Molybdän schwarzgefärbtes Krystallpulver, das durch Uebergiefsen mit Salpetersäure eisengrau wurde, unter dem Mikroscop rhombische Prismen zeigte, beim Glühen an der Luft stahlblau anlief, von heifser Salpetersäure und Salzsäure (von letzterer mit dunkelbrauner Farbe) leicht gelöst wurde; es ergab die Zusammensetzung Al_4Mo. Der durch Zusammenschmelzen von 10 Th. wasserfreiem Manganchlorür, 30 Th. Chlorkaliumnatrium und 15 Th. Aluminium erhaltene Regulus hinterliefs bei der Einwirkung verdünnter Salzsäure ein aus feinen quadratischen Prismen bestehendes dunkelgraues Krystallpulver von 3,402 spec. Gew. und der Zusammensetzung Al_3Mn, welches von kalter concentrirter Salpetersäure nicht, wohl aber von heifser, wie auch von concentrirter Salzsäure leicht gelöst wurde und selbst an verdünnte Natronlauge das Aluminium abgab. Das Zusammenschmelzen von 10 Th. Aluminium, 5 Th. Eisenchlorür und 20 Th. Chlorkaliumnatrium gab einen sehr krystallinischen Regulus, bei dessen Auflösung in sehr verdünnter Salzsäure eisenfarbige feine sechsseitige Prismen ungelöst blieben, die indefs nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden konnten, da die Salzsäure auch auf sie einwirkt und Natronlauge ihnen den Aluminiumgehalt entzieht; die Zusammensetzung entsprach am nächsten der Formel Al_2Fe. Der durch Schmelzen von 8 Th. Aluminium mit 3 Th. sublimirtem Nickelchlorür und 20 Th. Chlorkaliumnatrium erhaltene Regulus hinterliefs bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure grofse zinnweifse Krystallblätter von 3,647 spec. Gew.

Aluminium-Verbindungen.

und der Zusammensetzung Al_6Ni, welche in concentrirter Salzsäure löslich waren und in Chlorwasserstoffgas auf eine gewisse Temperatur erhitzt unter Rückständigbleiben des Nickels nur das Aluminium sich als Chlorid verflüchtigen liefsen. Es ist wahrscheinlich, dafs das Aluminium je nach der Operationsweise und der Temperatur mit den einzelnen Metallen sich in verschiedenen Verhältnissen verbindet.

Nach dem von Benzon (1) angegebenen Verfahren liefs sich bei Versuchen, die unter Bolley's (2) Leitung angestellt wurden, keine Legirung von Kupfer mit Aluminium erhalten; dasselbe Resultat ergaben auch zu Augsburg angestellte Versuche (3).

Ch. Tissier (4) bemerkt zu seinen Angaben über amalgamirtes Aluminium (5), dafs die electropositiven Eigenschaften des Aluminiums überhaupt durch die Vereinigung dieses Metalles mit Quecksilber erhöht werden.

Nach J. Löwe (6) ist das *Thonerdehydrat*, welches bei dem Vermischen einer mit Aetzkali oder Aetznatron bis zur Wiederauflösung des Niederschlags versetzten Alaunlösung mit Chlorammoniumlösung sich ausscheidet, weniger durchscheinend als das durch Ammoniak aus Thonerdesalzen gefällte Hydrat, und läfst sich das erstere mit heifsem Wasser leicht und vollständig auswaschen. Das durch Zusatz einer in der angegebenen Weise erhaltenen alkalischen Thonerdelösung zu fast kochender Chlorammoniumlösung ausgeschiedene Hydrat ergab, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung Al_2O_3, 2 HO.

Zur Darstellung deutlicher Krystalle des leicht zerfliefslichen *gewässerten Chloraluminiums* $Al_2Cl_3 + 12 HO$

(1) Jahresber. f. 1859, 142. — (2) Aus d. Schweizer. polytechn. Zeitschr. 1860, V, 16 in Dingl. pol. J. CLVI, 154; Chem. Centr. 1860, 525; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 399. — (3) Dingl. pol. J. CLVI, 155. — (4) Compt. rend. LI, 833. — (5) Jahresber. f. 1859, 148. — (6) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 245.

Aluminium-Verbindungen.

empfiehlt C. v. Hauer (1), feuchtes Thonerdehydrat mit concentrirter Salzsäure in eine Glasröhre eingeschmolzen bei 100° oder höherer Temperatur bis zu vollständiger Lösung zu erhitzen, und langsam erkalten zu lassen.

R. Weber (2) beobachtete das untergeordnete Auftreten von Flächen des Pentagonal-Dodekaëders $\frac{2 O \infty}{2}$ an *Alaun*, welcher aus der Lösung in Salzsäure krystallisirt war. Das Vorkommen dieser Flächen unter diesen Umständen war schon früher von Beudant (3) und dann von H. Kopp (4) wahrgenommen worden. — C. v. Hauer (5) hat die Angaben über die Bildung von cubischem Alaun zusammengestellt und mitgetheilt, daſs ihm wie Otto (6) es niemals gelang, würfelförmigen Alaun krystallisirt zu erhalten; er vermuthet, was als cubischer Alaun bezeichnet worden, seien nur Combinationen mit vorherrschenden Würfelflächen gewesen (7).

J. Löwe (8) hat das Verhalten des metallischen Zinks zu Alaunlösung untersucht. In der Kälte greift Alaunlösung das Zink nur schwach an; stärker ist die Einwirkung, wenn das Zink in der Alaunlösung mit Platin in Berührung ist, wo Wasserstoff sich entwickelt und allmälig ein leichter weiſser, aus mikroscopischen Krystallen bestehender Niederschlag sich abscheidet, welchem Löwe (nach dem

(1) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 488; J. pr. Chem. LXXX, 220; Chem. Centr. 1860, 417. — (2) Pogg. Ann. CIX, 379. — (3) Ann. min. 1818 (wie Hauer in Wien. Acad. Ber. XL, 592 erinnert). — (4) Einleitung in die Krystallographie (1849), 109. — (5) Wien. Acad. Ber. XL, 595. — (6) Lehrb. d. unorgan. Chemie, 3. Aufl., II, 578. — (7) Ich habe wiederholt aus Alaunlösung, die mit einer zur Hervorbringung eines bleibenden Niederschlags unzureichenden Menge Aetzkali versetzt war, reine Würfel von Alaun krystallisirt erhalten, die bis zu 1 Zoll Kantenlänge wachsen konnten, ohne daſs andere Flächen anders als spurenweise aufgetreten wären; die Würfelflächen sind immer nur wenig glänzend oder matt. *Kp.* — (8) Jahresber. d. physik. Ver. zu Frankfurt a. M. f. 1858-1859, 81; J. pr. Chem. LXXIX, 428; im Ausz. Rép. chim. pure II, 315; Rép. chim. appliquée II, 229.

Trocknen im Exsiccator) die Formel $5(Al_2O_3, SO_3) + 3(Al_2O_3, 3HO) + 16HO$ beilegt. Bei dem Kochen bildet sich rascher ein Niederschlag, welcher sich aber von dem vorstehend besprochenen durch seine Unlöslichkeit in verdünnter Salzsäure und einen Zinkoxydgehalt unterscheidet.

Thorium. Thorerde.

A. E. Nordenskiöld und J. J. Chydenius (1) haben versucht, Thorerde und Tantalsäure nach Ebelmen's Verfahren (2) im krystallisirten Zustande darzustellen. Thorerde wurde mit verglastem Borax und mit Borsäure in einem Porcellanofen zusammengeschmolzen und mit diesem erkalten gelassen; nur in der ersteren Schmelzung hatten sich meist mikroscopische braune Thorerdekrystalle ausgeschieden, die sich durch Behandlung der Masse mit verdünnter Salzsäure isoliren liefsen. Diese Krystalle ergaben das spec. Gew. 9,21 und zeigten die Form quadratischer Prismen, welche durch die Endflächen oder durch einspringende quadratische Pyramiden begrenzt waren; nach der Messung der Neigungen dieser Pyramidenflächen sprechen die genannten Forscher die Ansicht aus, an den quadratischen Krystallen der Thorerde sei das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 0,1568, und die Thorerde sei wahrscheinlich mit dem Zinnstein und dem Rutil (bei welchen Substanzen für $^1/_4$ P ein ähnliches Axenverhältnifs gilt) isomorph.

Zirkonium. Fluorzirkonium-Verbindungen.

Marignac (3) hat Untersuchungen veröffentlicht über die Fluorverbindungen des Zirkoniums und im Zusammenhang damit über die Formel der Zirkonerde. Er erinnert

(1) Oefvers. af K. Vet.-Akad. Förh., 1860, Nr. 8; Pogg. Ann. CX, 642; J. pr. Chem. LXXXI, 207; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 974. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 23; f. 1851, 12 u. 15. — (3) N. Arch. ph. nat. VIII, 121; Compt. rend. L, 952; Ann. Ch. Pharm. CXVI, 359; J. pr. Chem. LXXX, 426; Chem. Centr. 1860, 603; Phil. Mag. [4] XX, 87; ausführlich Ann. ch. phys. [3] LX, 257, und in vollständigerem Auszuge hieraus Rép. chim. pure III, 39.

Fluorzirkonium-Verbindungen.

zunächst, dafs man früher für dieses Oxyd zwischen den Formeln Zr_2O_3 (wo Zr = 33,6) und ZrO (wo Zr = 22,4) schwankte, welche Umstände für die erstere Formel zu sprechen schienen und dafs für die letztere Formel sich wenig anführen läfst; ferner, dafs neuere Untersuchungen über die Dampfdichte des Chlorzirkoniums (1) und die Analogie gewisser Silicium- und Zirkoniumverbindungen für das Zirkonium das Atomgewicht Zr = 44,8 und für die Zirkonerde die Formel ZrO_2 wahrscheinlich machten (2). Marignac hat zur Entscheidung der Frage über das Atomgewicht des Zirkoniums und die Formel der Zirkonerde, im Anschlufs an seine Untersuchungen über die Fluorsilicium-, Fluortitan- und Fluorzinn-Doppelsalze (3), auch die Fluorzirkonium-Doppelsalze einer sorgfältigen chemisch-krystallographischen Untersuchung unterworfen. Zur Darstellung des Fluorzirkoniums geht er aus von dem Fluorzirkoniumkalium; er fand, dafs Fluorwasserstoff-Fluorkalium den selbst nur zu gröberem Pulver zerkleinerten Zirkon bei Rothglühhitze angreift, unter Bildung eines Gemenges von Fluorsiliciumkalium und Fluorzirkoniumkalium, welches letztere sich auf Grund des sehr grofsen Unterschieds seiner Löslichkeit in heifsem und in kaltem Wasser leicht rein erhalten läfst (4); durch Zersetzen dieses

(1) Jahresber. f. 1857, 11. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 150 f. — (3) Jahresber. f. 1859, 106 ff. — (4) Fluorwasserstoff-Fluorammonium (vgl. Jahresber. f. 1859, 119 u. 676 f.) wirkt auf den Zirkon, wenn er nicht zum allerfeinsten Pulver zerkleinert ist, nur sehr unvollständig ein. Zum Aufschliefsen des Zirkons wird das gepulverte und durch Behandlung mit Salzsäure von etwa anhängendem Eisen befreite Mineral mit dem 2- bis 3 fachen Gewichte Fluorwasserstoff-Fluorkalium gemengt, und das Gemenge erst in einer geräumigen Platinschale erhitzt (weil zuerst wässerige Schmelzung unter starkem Aufblähen erfolgt) und dann (wenn die Masse trocken und hart geworden ist) in einem grofsen Platintiegel 10 bis 15 Minuten lang im Rothglühen erhalten, die vollständig in Flufs gekommene Masse dann ausgegossen, gröblich gepulvert mit Wasser, das mit Flufssäure versetzt ist, gekocht, die siedende Flüssigkeit mit dem grofsentheils ungelöst bleibenden Fluorsilicium-

Fluorzirkonium-Verbindungen.

Doppelsalzes mittelst Schwefelsäure, heftiges Glühen des Productes und Auswaschen mit siedendem Wasser erhält man ganz reine Zirkonerde (1), welche in diesem Zustande allerdings in allen Säuren fast unlöslich ist aber sich durch Erhitzen mit dem zweifachen Gewichte Fluorwasserstoff-Fluorammonium, bis sich keine Dämpfe des letzteren Salzes mehr entwickeln, leicht zu Fluorzirkonium umwandeln läſst, das in mit etwas Fluſssäure angesäuertem Wasser leicht löslich ist; durch Behandlung dieser Lösung mit den kohlensauren Salzen oder den Oxyden der Metalle, deren Fluorzirkonium-Doppelsalze man darstellen will, gewinnt man letztere. — Das Fluorzirkonium bildet mit den meisten Fluormetallen lösliche krystallisirbare Doppelsalze; doch steht es dem Fluorsilicium, Fluortitan und Fluorzinn $SnFl_2$ bezüglich der Bildung solcher Doppelsalze einmal darin nach, daſs die von ihm gebildeten weniger constant ein und dasselbe Verhältniſs der Fluorgehalte der beiden Bestandtheile zeigen, und dann auch darin, daſs sich Doppelsalze mit unlöslichen Fluormetallen (den Fluorverbindungen von Calcium, Strontium, Baryum und Blei) nicht erhalten lassen. Die Fluorzirkonium-Doppelsalze zersetzen sich, mit Ausnahme des Kalium- und des Natrium-Doppelsalzes, ziemlich leicht bei längerem Glühen an der Luft, in Folge der Einwirkung der Feuchtigkeit der letzteren, wo das Fluor als Fluorwasserstoff entweicht. Das Verhältniſs der

kalium auf ein Filter gegossen und der Filterrückstand mit siedendem Wasser ausgewaschen; bei dem Erkalten des Filtrats scheidet sich das Fluorzirkoniumkalium fast vollständig in Krystallen aus (eine kleine Menge desselben läſst sich noch durch Einkochen der Mutterlauge und Erkaltenlassen derselben gewinnen), und durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird es leicht ganz rein erhalten. — (1) Marignac fand ebensowenig in den von ihm verarbeiteten Zirkonen (wahrscheinlich von Ceylon) wie Berlin (Jahresber. f. 1853, 350) in dem Zirkon von Frederiksvärn neben der Zirkonerde die von Svanberg (Berzelius' Jahresber. XXV, 149) als die Zirkonerde begleitend angegebenen anderen Erden.

Fluorzirkonium-Verbindungen.

Fluorgehalte im basischen Fluormetall und im Fluorzirkonium ist bei ihnen (abgesehen von dem abnorm zusammengesetzten Natriumdoppelsalz) = 1 : 4 oder 1 : 2 oder 3 : 4 oder 1 : 1, d. i. = 1 : 4 o. 2 : 4 o. 3 : 4 o. 4 : 4. Marignac hebt hervor, wie diese Verhältnisse, und namentlich dafs fast nur die nach dem häufigst vorkommenden Fluorverhältnifs 1 : 2 zusammengesetzten Doppelsalze sich unzersetzt umkrystallisiren lassen, dafür sprechen, dafs dem Fluorzirkonium die Formel $ZrFl_2$, der Zirkonerde die Formel ZrO_2 beigelegt werde (1); auch zeigen einige Fluorzirkonium-Doppelsalze (des Zinks und des Nickels) Isomorphismus mit den entsprechenden Verbindungen des Fluorsiliciums, Fluortitans und Fluorzinns (in allgemeinerer Weise tritt indessen dieser Isomorphismus nicht auf). — Bezüglich der einzelnen Verbindungen fand Marignac Folgendes. Das *Fluorzirkonium* krystallisirt bei langsamem Verdunsten seiner mit Flufssäure angesäuerten Lösung in kleinen ziemlich glänzenden, meist tafelförmigen triklinometrischen Krystallen $ZrFl_2 + 3HO$, an welchen $\infty,'P : \infty P',$ = 108°18′, $0P : \infty,'P$ = 99°41′, $0P : \infty P',$ = 120°6′, $0P : \infty'\bar{P}'\infty$ = 116°32′ und $0P : \infty\breve{P}'\infty$ = 112°6′ (noch zeigen sich einzelne Pyramiden- und Domenflächen); bei dem Erhitzen entweicht auch Fluorwasserstoff und zuletzt bleibt (selbst bei einer die Rothglühhitze nicht erreichenden Temperatur) reine Zirkonerde. Aus einer Mischung der Lösungen von Fluorzirkonium und Fluorkalium krystallisirt das *Fluorzirkoniumkalium* gewöhnlich in wasserfreien rhombischen Krystallen $KFl, ZrFl_2$ (vorherrschend sind gewöhnlich die Flächen $\infty P . \infty\breve{P}\infty . P . 2\breve{P}\infty$; es ist $\infty P : \infty P$ = 120°30′, $P : P$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 134°50′, im makro-

(1) Für diese Formeln ist nach Berzelius' Analysen der schwefels. Zirkonerde Zr = 44,7; Marignac setzt nach seinen Analysen des Fluorzirkoniumkaliums Zr = 45 und theilt mit, dafs auch H. Sainte-Claire Deville das Atomgewicht des Zirkoniums etwas höher als Berzelius gefunden.

Fluorzirkonium-Verbindungen.

diagonalen = 95°34′, im basischen = 101°25′), welche bei 2° 128, bei 15° 71, bei 19° 59 und bei 100° 4 Th. Wasser zur Lösung brauchen, bei Rothglühhitze taigig schmelzen (die geschmolzene Masse giebt nur langsam in Folge der Einwirkung der Feuchtigkeit der Luft Fluorwasserstoff aus); bei Anwesenheit eines großen Ueberschusses von Fluorkalium in der Lösung krystallisiren kleine Regulär-Octaëder (selten mit ∞O∞) 3 KFl, $2 ZrFl_2$ (1), und bei Anwesenheit eines großen Ueberschusses von Fluorzirkonium schlecht ausgebildete monoklinometrische Krystalle KFl, $2 ZrFl_2$ + 2HO (sie zeigen ∞P . (∞P∞) . + P . + P∞; es ist ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt etwa = 132°, + P : + P daselbst = 119°, 0P : ∞P = 133°40′, + P : ∞P = 110°50′); beide letzteren Salze geben beim Umkrystallisiren aus reinem Wasser das Salz KFl, $ZrFl_2$. *Fluorzirkoniumammonium* bildet rhombische Krystalle NH_4Fl, $ZrFl_2$ (gewöhnliche Flächen sind ∞P̆∞ . ∞P . ∞P̄∞ . 0P . P . P̄∞; es ist ∞P : ∞P = 120°18′, P : P im brachydiagonalen Hauptschnitt = 120°30′); aus einer einen großen Ueberschuß an Fluorammonium enthaltenden Lösung krystallisiren reguläre Krystalle (O o. O . ∞O∞) $3 NH_4Fl$, $2 ZrFl_2$. *Fluorzirkoniumnatrium* bildet, in welchem Verhältniß auch seine beiden Bestandtheile in der Lösung anwesend sein mögen, kleine monoklinometrische Krystalle von der abnormen Zusammensetzung 5NaFl, $4 ZrFl_2$ (an den Krystallen herrschen vor 0P . − P . − 2P∞ . ∞P . ∞P3 u. a.; es ist ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 51°6′, ∞P3 : ∞P3 daselbst = 110°14′, − P : − P daselbst = 81°44′, 0P : ∞P = 93°2′); 1 Th. des Salzes löst sich in 258 Th. Wasser von 18°, in etwa 60 Th. siedenden Wassers; bestimmbare

(1) Es ist dies das Salz, welchem Berzelius die Formel 2 KFl, Zr_2Fl_3 (wo Zr = 33,6) beilegte; Marignac hebt hervor, daß Berzelius' Analyse selbst zwischen dieser Formel und der von M. gegebenen in der Mitte steht.

Krystalle erhält man schwierig, am leichtesten noch durch Eindampfen der Lösung des reinen Salzes bei 50 bis 60⁰. *Fluorzirkoniummagnesium* bildet glänzende aber krummflächige kleine Krystalle MgFl, $ZrFl_2$ + 5HO (sie sind monoklinometrisch, $\infty P . 0 P . + P\infty$; es ist $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 59⁰ etwa, $0 P : \infty P$ = $107^1/_2{}^0$, $0P : + P\infty$ = 69⁰; Zwillingsbildung, mit 0P als Zusammensetzungsfläche, ist häufig). Mit denen dieses Doppelsalzes isomorphe Krystalle bildet das *Fluorzirkoniummangan* ($\infty P : \infty P$ = 59⁰30′, $0P : \infty P$ = 105⁰45′, $\infty P : - P$ = 140⁰0′; die Krystalle dieses Doppelsalzes sind glattflächiger und flächenreicher; undeutliche Spaltbarkeit zeigt sich parallel 0P), aber aus einer Lösung desselben, die einen Ueberschufs von Fluormangan enthält, krystallisirt ein Doppelsalz 2MnFl, $ZrFl_2$ + 6HO (die rosenrothen monoklinometrischen Krystalle zeigen $\infty P . (\infty P\infty) . \infty P\infty . 0P . + P . + 2P . + 2P\infty$; es ist $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 79⁰28′, $+ P : + P$ daselbst = 100⁰48′, $+ 2P : + 2P$ daselbst = 76⁰3′, $0P : \infty P$ = 107⁰52′, $0P : \infty P\infty$ = 118⁰41′; die Krystalle sind leicht spaltbar parallel 0P). Mit der letzteren Verbindung isomorphe Krystalle, 2CdFl, $ZrFl_2$ + 6HO, bildet das *Fluorzirkoniumcadmium* ($\infty P : \infty P$ = 79⁰31′, $+ P : + P$ = 100⁰30′, $+ 2P : + 2P$ = 75⁰24′, $0P : \infty P$ = 108⁰29′, $0P : \infty P\infty$ = 119⁰43′), und dieselben Krystalle entstehen auch beim Umkrystallisiren dieses Doppelsalzes; aus einer mit überschüssigem Fluorzirkonium versetzten Lösung desselben krystallisiren aber fächerförmig gruppirte blätterige Krystalle von der Zusammensetzung CdFl, $2ZrFl_2$ + 6HO. *Fluorzirkoniumzink* bildet den entsprechenden Silicium- und Zinnverbindungen isomorphe hexagonale Krystalle ZnFl, $ZrFl_2$ + 6HO (vorherrschend sind die Flächen $\infty P2 . R$; $R : R$ in den Endkanten = 127⁰14′; leichte Spaltbarkeit parallel $\infty P2$); aus einer überschüssiges Fluorzink enthaltenden Lösung krystallisirt ein der entsprechenden Nickelverbindung isomorphes Doppelsalz 2ZnFl, $ZrFl_2$ + 12HO.

Fluorzirkonium-Verbindungen.

Fluorzirkonium-Verbindungen.

Fluorzirkoniumnickel bildet zwei den Zinkverbindungen isomorphe Verbindungen : hexagonale Krystalle NiFl, $ZrFl_2$ + 6HO (R : R = 127°10′) und monoklinometrische Krystalle 2NiFl, $ZrFl_2$ + 12HO (diese, sehr selten deutlich ausgebildet, meistens zu Zwillingen und complicirteren Gruppen verwachsen, zeigen 0P . + P . — P . + P∞ . ∞P∞ u. a.; + P : + P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 81°27′, — P : — P = 110°0′, 0P : ∞P∞ = 119°10′, 0P : + P = 100°37′, 0P : — P = 131°56′, ∞P∞ : + P∞ = 154°30′). Eine in Wasser sehr wenig lösliche Verbindung KFl, NiFl, 2$ZrFl_2$ + 8HO scheidet sich bei dem Mischen der Lösungen von Fluorzirkoniumnickel und Fluorzirkoniumkalium aus, und läſst sich auch krystallisirt erhalten (an den blaſsgrünen monoklinometrischen Krystallen, welche sehr wechselnden Habitus zeigen, herrschen vor die Flächen ∞P . ∞P∞ . (∞P∞) . + P . — ½P . + P∞ u. a.; es ist ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 113°30′, 0P : ∞P∞ = 95°40′, 0P . + P∞ = 114°49′, 0P : ∞P = 94°44′). Aus einer gemischten Lösung von Fluorzirkonium und Fluorkupfer krystallisirt gewöhnlich *Fluorzirkoniumkupfer* 3CuFl, 2$ZrFl_2$ + 16HO in monoklinometrischen Combinationen mit 0P . ∞P . ∞P∞ . + P . — P . + 2P∞ u. a. (∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 85°38′, 0P : ∞P∞ = 91°46′, 0P : + 2P∞ = 116°11′, 0P : ∞P = 91°12′), und diese Verbindung läſst sich auch ohne Aenderung der Zusammensetzung umkrystallisiren; enthält die Lösung überschüssiges Fluorkupfer, so bilden sich monoklinometrische Krystalle 2CuFl, $ZrFl_2$ + 12HO (Marignac deutet die Combination als 0P . ∞P . ∞P∞ . (P∞) . + ½P, wo ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 79°10′, + ½P : + ½P = 110°7′, 0P : ∞P∞ = 105°28′, 0P : (P∞) = 125°10′, und macht darauf aufmerksam, daſs diese Krystalle und die der entsprechenden Nickelverbindung auch so gestellt werden können, daſs beide als isomorph erscheinen).

Silicium. Kieselsäure.

Fuchs hatte für den Quarz als krystallisirte Kieselsäure und den Opal als amorphe auch das verschiedene Verhalten zu Kalilauge, die Schwerlöslichkeit des ersteren und die Leichtlöslichkeit des letzteren, hervorgehoben, und die theilweise in Kalilauge löslichen aus Kieselsäure bestehenden Mineralien, Chalcedon und Feuerstein, als Gemenge von Quarz und Opal betrachtet, welcher letztere Bestandtheil ihren Wassergehalt und ihr etwas geringeres spec. Gewicht bedinge. H. Rose hat hingegen bei seiner Untersuchung über die verschiedenen Zustände der Kieselsäure (1) die natürlich vorkommenden dichten Massen derselben, wie Chalcedon und Feuerstein, im Wesentlichen für Quarz erklärt und ihre leichtere Angreifbarkeit durch Reagentien als Folge ihres dichten Zustandes betrachtet. — Rammelsberg (2) hat Versuche darüber angestellt, ob Kalilauge ein Mittel abgebe, Quarz und Opal neben einander zu erkennen und quantitativ zu bestimmen. Er fand, daſs dem nicht so ist; keineswegs löst etwa eine Lauge, die den reinen Quarz kaum noch angreift, den Opal leicht auf, sondern manche Opale selbst werden nur sehr langsam gelöst, und der Gang der Löslichkeit der dichten Kieselsäuremassen ist überhaupt nicht so constant, daſs man einen beträchtlich leichter löslichen Antheil (Opal) von einem evident schwerer löslichen (Quarz) zu unterscheiden wagen dürfte. Wir müssen bezüglich der Einzelnheiten der Versuche mit verschiedenen Kieselsäure-Mineralien, wo das spec. Gew., der Wassergehalt und die Menge des Rückstandes bei ein- oder mehrmaligem halbstündigem Kochen mit Kalilauge (die stets in gleicher Concentration, 3 Th. Wasser auf 1 Th. Kalihydrat, und gleichem Mengenverhältniſs zu dem feingepulverten Mineral angewendet wurde) bestimmt wurden,

(1) Jahresber. f. 1859, 148. — (2) Berl. Acad. Ber. 1860, 758; J. pr. Chem. LXXXII, 504; Chem. Centr. 1861, 228; ausführlicher Pogg. Ann. CXII, 177.

Kieselsäure. auf die Abhandlung verweisen, und heben nur noch hervor, dafs, wenn das in kochender Kalilauge Lösliche als Opal zu betrachten wäre, es Chalcedon mit 92, Chrysopras mit 84, Feuerstein mit 91 pC. Opal gäbe, deren spec. Gew. aber nicht in entsprechender Weise dem der amorphen Kieselsäure (2,2) sich nähert, sondern das der krystallinischen (2,6) ist. Rammelsberg erklärt sich dahin, dafs man diese dichten Kieselsäure-Mineralien als dichten Quarz zu betrachten habe, dem allerdings bisweilen, z. B. in Form kieselschaliger Organismen in Feuersteinen, kleine Mengen amorpher Kieselsäure beigemengt sein können; er betrachtet die Löslichkeit in Kalilauge nicht als für die amorphe Kieselsäure characteristisch, sondern sie, wie die gröfsere Angreifbarkeit durch Flufssäure, als darauf beruhend, dafs dichte Aggregate kleiner Krystalle durch Reagentien leichter angegriffen werden als gröfser ausgebildete Krystalle.

Th. Scheerer (1) veröffentlichte Untersuchungen über die Menge der Kohlensäure, welche bei höherer Temperatur aus kohlens. Alkalien durch Kieselsäure ausgetrieben wird, nebst Folgerungen hinsichtlich der atomistischen Zusammensetzung der Kieselsäure. Der früheren Annahme entgegen (2), dafs die Kieselsäure bei ihrem Zusammenschmelzen mit kohlens. Kali oder kohlens. Natron eine Quantität Kohlensäure austreibe, deren Sauerstoffgehalt dem der angewendeten Kieselsäure gleich sei, fand Scheerer, dafs die Menge der hierbei austretenden Kohlensäure von der Art des kohlens. Alkali's, dem Mengenverhältnifs zwischen Kieselsäure und kohlens. Alkali, der Versuchstemperatur und der Dauer des Ver-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVI, 129; Anzeige der Resultate Nachrichten d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen 1860, Nr. 15, 161; Chem. Centr. 1861, 121. — (2) Vgl. die diese frühere Annahme theilweise schon berichtigenden Untersuchungen von Yorke in Jahresber. f. 1857, 161 f. und von Bloxam in Jahresber. f. 1859, 151.

suches abhängt. Bei dem Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit kohlens. Alkali in den unten angegebenen atomistischen Verhältnissen (SiO_3 : RO, CO_2) wurden z. B., je nachdem (*A*) kohlens. Natron oder (*B*) kohlens. Kali angewendet war und der Versuch bis zum Eintreten constanten Gewichtes bei Rothgluth (*a*, stärkster Hitze einer Berzelius'schen Weingeistlampe) oder bei Gelbgluth (*b*, der von einer Plattner'schen Gebläse-Weingeistlampe hervorgebrachten Temperatur) ausgeführt war, Kohlensäuremengen ausgetrieben, deren Sauerstoffgehalt, auf den der angewendeten Kieselsäure = 1000 bezogen, die folgenden Zahlen angeben :

Kieselsäure.

SiO_3 : RO, CO_2 =		1 : 1½	1 : 3	1 : 6	1 : 9
A	a :	986	1102	1346	1504
	b :	1000	1378	1683	1782
B	a :	762	816	885	989
	b :	832	984	1038	1077

Nach Scheerer tritt das Maximum der Kohlensäure, welche aus kohlens. Natron durch Kieselsäure ausgetrieben werden kann, erst ein bei dem Zusammenschmelzen von 1 At. SiO_3 mit etwa 50 At. NaO, CO_2, und es entsteht hierbei die Verbindung 3 NaO, SiO_3; wird hingegen Kieselsäure mit überschüssigem kohlens. Natron bei möglichst niedriger Temperatur zusammengeschmolzen, so entsteht die Verbindung 3 NaO, 2 SiO_3; diese zwei Verbindungen bezeichnen nach ihm die Grenzen der Einwirkung der Kieselsäure auf kohlens. Natron bei dem Zusammenschmelzen; als ein für sich bestehendes intermediäres Silicat betrachtet Scheerer die durch Zusammenschmelzen von 1 At. SiO_3 und 3 At. NaO, CO_2, wobei ⅓ des kohlens. Natrons unzerlegt bleibt, entstehende Verbindung 2 NaO, SiO_3. Das Maximum der Kohlensäure, welche Kieselsäure bei Gelbgluth aus kohlens. Kali auszutreiben vermag, tritt auch erst bei Anwendung von etwa 50 At. KO, CO_2 auf 1 At. SiO_3 ein, unter Bildung der Verbindung 2 KO, SiO_3; bei dem Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit überschüssigem kohlens. Kali bei

Kieselsäure. möglichst niedriger Temperatur entsteht hingegen als zweite Grenzverbindung KO, SiO_3. Scheerer erörtert, dafs die Zusammensetzung dieser Silicate sich einfacher unter Annahme der Formel SiO_3 (wo Si = 21) für die Kieselsäure ausdrücken läfst, als unter Annahme der Formel SiO_2 (wo Si = 14), und dafs hierin eine Unterstützung für die Beibehaltung der ersteren älteren Formel liege (1).

O. B. Kühn (2) hat die Gründe beleuchtet, welche früher für die Formel der Kieselsäure SiO_3 angeführt wurden, und erörtert, was für die Formel SiO_2 spricht, zu deren frühesten Vertheidigern er zählt.

A. Wurtz (3) hat erörtert, dafs, wenn man für Silicium das Atomgewicht Si = 28 (mit Rücksicht darauf, dafs in den auf 4 Vol. Dampf bezogenen Formeln der flüchtigen Verbindungen keine kleinere Menge Silicium enthalten ist) annimmt und dieses Element als vieratomig betrachtet, es, analog dem für andere mehratomige Radicale (vgl. bei Aethylenverbindungen) Nachgewiesenen, als möglich erscheine, dafs aufser dem normalen Kieselsäurehydrat $\left.\begin{matrix}Si\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$ noch andere Säuren existiren, welche durch Zusammentreten mehrerer Mol. des ersteren Hydrats unter Elimination von Wasser entstehen, und dafs auf der Existenz mehrerer, in dieser Beziehung zu einander stehender Kieselsäuren die Verschiedenartigkeit und theilweise complicirte Zusammensetzung der Silicate beruhe.

Nach Jul. Persoz (4) läfst sich kiesels. Ammoniak darstellen durch Erhitzen von gallertartiger Kieselsäure mit Ammoniakflüssigkeit in zugeschmolzenen Röhren im Oelbad; die bei der Darstellung von Kieselflufssäure gewon-

(1) Diese Schlufsfolgerung bestreitet Lavroff (Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 279), welcher die von ihm schon früher (in der S. 53 angef. Abhandl.) angenommene Formel $Si\Theta_2$ gegen Scheerer's Erörterungen aufrecht hält. — (2) Arch. Pharm. [2] CI, 257. — (3) Rép. chim. pure II, 449; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 50. — (4) Rép. chim. appliquée II, 196; Chem. Centr. 1861, 79.

nene Kieselsäure löst sich leichter (schon bei 100°), als die aus kiesels. Kali oder kiesels. Natron abgeschiedene.

Glas. Nach Stas (1) verliert jede Glassorte, wenn andauernd in einer Alkohol- oder Gasflamme erhitzt, zwar langsam aber stetig an Gewicht, während bei dem Erhitzen von Glas bis zum Erweichen desselben es sein Gewicht unverändert behält, wenn es vor der Flammeneinwirkung geschützt mittelst Kohlen, oder vollständig von reiner Magnesia umgeben erhitzt wird.

Ueber Krystallisations- und Polarisationserscheinungen an Glas, welches unter dem Einflusse von Feuchtigkeit u. a. Zersetzung erlitten hat, machte Brewster (2) weitere Mittheilungen.

Tantal. Tantalsäure. Die bei Nordenskiöld und Chydenius' Versuchen zur Darstellung krystallisirter Tantalsäure (vgl. S. 134) durch Zusammenschmelzen von Tantalsäure mit geschmolzenem Phosphorsalz erhaltene Masse gab bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure neben vieler amorpher Tantalsäure nur wenig schwere Krystallnadeln, welche Nordenskiöld und Chydenius als wahrscheinlich aus reiner Tantalsäure bestehend betrachten. Diese Nadeln waren rhombische Combinationen, mit den vorherrschenden Flächen $\infty P . \bar{P}\infty$ und den Neigungen $\infty P : \infty P = 100^{0}42'$, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ an der Hauptaxe $= 90^{0}20'$; die Axenlängen dieser Krystalle stehen zu denen des Brookits nicht in einfachen Verhältnissen.

Niob-Verbindungen. H. Rose hat weitere Resultate seiner Untersuchungen über die Verbindungen des Niobs (3) veröffentlicht.

Bezüglich des *Unterschwefelniobs* theilt Rose mit (4), dafs dasselbe noch leichter aus der Unterniobsäure dargestellt werden kann, als das Schwefelniob aus der Niob-

(1) In der S. 1 angef. Abhandl. — (2) Instit. 1860, 383. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1858, 151 ff.; f. 1859, 155 ff. — (4) Berl. Acad. Ber. 1860, 281; J. pr. Chem. LXXXI, 221; Chem. Centr. 1860, 787; ausführlicher Pogg. Ann. CXI, 193.

Niob-Verbindungen.

säure (1), da die Unterniobsäure überhaupt leichter reducirbar ist als die Niobsäure. Das durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoffdampf, welcher durch Wasserstoffgas oder Kohlensäuregas oder Schwefelwasserstoffgas zugeführt wurde, auf glühende Unterniobsäure erhaltene Product war ein schwarzes Pulver, das im Achatmörser gerieben stahlgraue Farbe und starken Metallglanz annahm, und die Electricität gut leitete. Es zeigte niemals die der Unterniobsäure entsprechende Zusammensetzung Nb_2S_3; Rose giebt dem bei Rothglühhitze dargestellten Präparat die Formel $Nb_2S_3 + 3 NbS$, dem bei Weifsglühhitze dargestellten die Formel $Nb_2S_3 + 7 NbS$, und auch der Umstand, ob das Präparat in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoffdampf oder von Kohlensäuregas erkaltet war, hatte Einflufs auf die Zusammensetzung; das in Wasserstoffgas geglühte Unterschwefelniob ergab die Zusammensetzung Nb_4S_3. Das Unterschwefelniob verbrennt an der Luft erhitzt zu Unterniobsäure. Unterniobchlorid wird durch Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, aber bei einem Hitzegrad, bei welchem das Chlorid sich noch nicht verflüchtigt, zu Nb_2S_3. Unterniobsäure wird durch Schwefelwasserstoff bei Rothglühhitze nur schwierig, bei Weifsglühhitze etwas vollständiger zu Unterschwefelniob; bei dem Ueberleiten von Schwefelwasserstoff über unterniobs. Natron entsteht neben Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium tief-schwarzes Unterschwefelniob, das bei der Behandlung der Masse mit Wasser, doch verunreinigt mit saurem unterniobs. Natron, ungelöst zurückbleibt.

Eine weitere Mittheilung Rose's betrifft die *Unterniobsäure* (2). Er hebt die Aehnlichkeit derselben mit der Niobsäure hervor, erörtert, dafs die erstere in keiner Weise

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 154 f. — (2) Berl. Acad. Ber. 1860, 296; J. pr. Chem. LXXXI, 212; Chem. Centr. 1860, 738; Rép. chim. pure III, 115; ausführlicher Pogg. Ann. CXII, 468 u. 549.

zu der letzteren oxydirt und die letztere nur durch wenige reducirende Mittel zu der ersteren umgewandelt werden kann, und bespricht dann die verschiedenen Methoden, Unterniobsäure darzustellen : die Zersetzung des Unterniobchlorids mittelst Wasser; Schmelzen der Mineralien, welche Unterniobsäure enthalten, mit saurem schwefels. Kali und Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser (nur die Columbite aus Bayern und aus Nordamerika geben so reinere Unterniobsäure; Samarskit, Euxenit, Fergusonit, Tyrit u. a. geben wegen Gehaltes an noch anderen electronegativen Bestandtheilen schwieriger zu reinigende Unterniobsäure); Reduction der Niobsäure. Diese Reduction gelingt immer nur sehr unvollständig; das wirksamste Mittel ist saures schwefels. Ammoniak, welches bei längerem Schmelzen mit Niobsäure diese, doch höchstens etwa $^{1}/_{3}$ derselben, zu Unterniobsäure umwandelt; andere Ammoniaksalze wirken schwächer oder gar nicht; Schwefelammonium ist unwirksam, die Wirkung von Cyankalium ungewifs. Die Unterniobsäure und die Niobsäure werden durch Einwirkung von Wasserstoffgas bei Rothglühhitze grauschwarz gefärbt, erstere jedoch stärker als letztere, aber der hierbei und auch bei höheren Temperaturen eintretende Gewichtsverlust beträgt noch nicht 1 pC.; Rose macht darauf aufmerksam, dafs diese Färbung der beiden Säuren des Niobs durch reducirende Gase sie von der Tantalsäure unterscheiden lasse. Zink bewirkt in der mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure versetzten Lösung eines unterniobs. Alkali's ähnliche Bläuung, doch rascher und reiner, wie sie auch ein niobs. Alkali zeigt (1) (durch die Einwirkung der electrischen Säule auf neutrales unterniobs. Natron wurde die blaue Unterniobsäure nicht erhalten; an dem das negative Polende bildenden Platinblech schied sich etwas reducirtes Niob aus). Das Verhalten der Unter-

(1) Jahresber. f. 1859, 157 f.

Niob-Verbindungen.

niobsäure gegen Alkalien und Säuren ist dem der Niobsäure und dem der Tantalsäure sehr ähnlich; wir müssen, was das Verhalten gegen die einzelnen Reagentien betrifft, auf die Abhandlung verweisen und bemerken hier nur, dafs bezüglich dieses Verhaltens die Niobsäure nach Rose in ähnlicher Weise zwischen der Tantalsäure und der Unterniobsäure steht, wie die Strontianerde zwischen der Baryterde und der Kalkerde. Die Unterniobsäure ist, wie auch dargestellt, weifs, während des Erhitzens gelb. Sie zeigt, je nach den Temperaturen welchen sie ausgesetzt war, wechselndes spec. Gew.; das gröfste, bis zu 6,54, wenn sie unmittelbar aus Columbit durch Schmelzen mit saurem schwefels. Kali dargestellt war; ein kleineres, 4,67 bis 5,26, wenn sie durch Zersetzen des Unterniobchlorids mittelst Wasser und nachheriges schwaches Rothglühen dargestellt war, und ein noch kleineres, 4,56 bis 4,58, nach dem Erhitzen dieser Säure in einem starken Kohlenfeuer; bei der höchsten Temperatur eines Porcellanofens wird die Unterniobsäure zu einem sandigen, aus mikroscopischen Krystallen bestehenden Pulver von 4,60 spec. Gew. (einmal wurde sie hier auch geschmolzen und zu einer krystallinisch-strahligen Masse).

Ueber einige unterniobs. Salze hat Rose dann noch Specielleres veröffentlicht (1). Dieselben theilen im Allgemeinen die Eigenschaften der tantals. und der niobs. Salze. Das Kalisalz ist in einem Ueberschusse von Kalihydrat und von kohlens. Kali löslich und defshalb das neutrale Salz schwierig rein darzustellen; bei dem Zusammenschmelzen von Unterniobsäure mit kohlens. Kali wird so viel Kohlensäure ausgetrieben, dafs die Verbindung 3 KO, Nb_2O_3 entsteht. Das unterniobs. Natron ist in Lösungen von Natronhydrat und von kohlens. Natron nicht

(1) Berl. Acad. Ber. 1860, 710; J. pr. Chem. LXXXII, 365; Chem. Centr. 1861, 94; Rép. chim. pure III, 117.

Niob-Verbindungen.

löslich, aber wenn diese Flüssigkeiten verdünnt sind, ist es ihnen löslicher als das niobs. und das tantals. Natron, so dafs die Säuren der letzteren Salze von der Unterniobsäure am besten durch die Behandlung mit angemessen verdünnten Lösungen von Natronhydrat oder von kohlens. Natron zu trennen sind. Das neutrale unterniobs. Natron NaO, Nb_2O_3 krystallisirt mit 5 und mit 7 HO; es verliert bei 100° den gröfsten Theil seines Krystallwassers, löst sich aber dann noch vollständig in Wasser; durch Glühen wird es zu saurem Salz und zu Aetznatron. Durch Zusammenschmelzen von Unterniobsäure und kohlens. Natron werden ein basisches Salz und auch saure, zum Theil in Wasser lösliche Salze erhalten; bei dem Schmelzen, bis keine Gewichtsverminderung mehr stattfindet, entsteht $3NaO, Nb_2O_3$, und bei der Einwirkung von Wasser wird dieses Salz zu neutralem unter Freiwerden von Natron. Kohlensäure fällt bei dem Einleiten in die Lösung des unterniobs. Natrons erst nach sehr langer Zeit ein saures Salz; bei Zusatz von Chlorammonium zu dieser Lösung scheidet sich nach längerer Zeit ein sehr saures unterniobs. Ammoniak aus. Bei Zusatz der Lösung des neutralen unterniobs. Natrons zu überschüssigen Lösungen neutraler Salze mit nicht alkalischen Basen werden unterniobs. Salze dieser Basen von der Zusammensetzung RO, Nb_2O_3 gefällt.

Endlich hat Rose auch noch über das *Unterstickstoffniob* Mittheilungen gemacht (1). Ammoniakgas wirkt auf Unterniobsäure schon bei Rothglühhitze unter Bildung von Unterstickstoffniob ein; doch ist die Umwandlung selbst bei Weifsglühhitze keine ganz vollständige; das Product war schwarz, leitete die Electricität und oxydirte sich beim Glühen an der Luft. Unterniobsäure wird durch Cyangas schon bei Rothglühhitze zu einem schwarzen, beim Schmelzen mit Kalihydrat viel Ammoniak entwickelnden Pulver,

(1) Pogg. Ann. CXI, 426.

das indessen aufser Niob und Stickstoff auch Kohlenstoff enthält. Unterniobchlorid färbt sich in übergeleitetem trockenem Ammoniakgas unter Temperaturerhöhung gelb; bei dem Erhitzen dieses Productes tritt sogleich unter Bildung von Chlorammonium Schwärzung durch entstehendes Unterstickstoffniob ein; letztere Verbindung (für das Auswaschen derselben ist dem Wasser zuletzt etwas Alkohol zuzusetzen, damit sie nicht durch das Filter gehe) ist dunkelschwarz, leitet die Electricität, oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft unter starkem Erglühen, entwickelt mit Kalihydrat zusammengeschmolzen viel Ammoniak, wird durch Salpetersäure und durch Königswasser auch beim Kochen nicht angegriffen, wohl aber schon bei gewöhnlicher Temperatur von einem Gemische aus Salpetersäure und Flufssäure.

Dianium.

In einem s. g. Tantalit von Tammela (von 5,5 sp. Gew. und schwarzgrauem Strichpulver, sonst ganz von dem Aussehen und auch dem Löthrohr-Verhalten der finnländischen Tantalite), dann auch in Euxenit, Aeschynit und Samarskit ist nach F. v. Kobell (1) eine von der Tantalsäure und Unterniobsäure verschiedene Säure enthalten, für welche er die Bezeichnung *Diansäure* (für das sie enthaltende Mineral von Tammela die Benennung *Dianit*) vorschlägt. Werden die in ganz gleicher Weise (durch Schmelzen des Minerals mit Kalihydrat, Auslaugen der Schmelze mit heifsem Wasser, Filtriren der erkalteten Flüssigkeit, Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure und Neutralisiren mit Ammoniak, Schütteln des Niederschlags mit Aetzammoniak und Abfiltriren desselben) dargestellten und von etwaigem Gehalt an Wolfram- oder Molybdän-

(1) Bull. d. k. bayr. Acad. d. Wissensch. (II. Classe), Sitzung v. 10. März 1860; Ann. Ch. Pharm. CXIV, 337; J. pr. Chem. LXXIX, 291; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 374; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 695; Ann. ch. phys. [3] LIX, 477; Rép. chim. pure II, 360; Sill. Am. J. [2] XXX, 123.

säure befreiten Metallsäuren frisch gefällt mit Zinn und concentrirter Salzsäure gekocht, so lösen sich die aus den vorgenannten Mineralien stammenden Säuren zu einer dunkelblauen trüben Flüssigkeit, die nach dem Verdünnen mit wenig Wasser vollkommen klar und tief-saphirblau ist und ebenso filtrirt; während bei ganz gleicher Behandlung der Säuren aus dem Tantalit von Kimito und dem Niobit von Bodenmais die Flüssigkeit sich nur bläulich färbt, welche Farbe nach Zusatz von wenig Wasser schnell verschwindet, die Säuren sich nicht lösen und die Flüssigkeit beim Filtriren farblos ablauft. Wird die Diansäure mit Salzsäure und Zink an der Stelle von Zinn gekocht, so erhält man die blaue Lösung nicht; die Diansäure wird zwar blau, giebt aber ein farbloses Filtrat und entfärbt sich mit Wasser ohne merklich gelöst zu werden. Werden gleiche Quantitäten Diansäure, Tantalsäure und Unterniobsäure gleich lang mit concentrirter Salzsäure gekocht, so erhält man gelbliche milchige Flüssigkeiten; schon bei Zusatz von wenig Wasser zu der die Diansäure enthaltenden Flüssigkeit klärt sich diese vollkommen, während die Tantalsäure und die Unterniobsäure auch bei Zusatz der 4- und 5fachen Quantität Wasser ungelöst bleiben. Wenn man frisch gefällte Diansäure mit verdünnter Schwefelsäure zum Kochen erhitzt, die trübe Flüssigkeit in ein Glas giefst und Körner von destillirtem Zink hineinwirft, so färbt sich die vorher weifse Säure nach einigen Minuten ziemlich stark smalte- bis dunkelblau und behält diese Farbe bei Zusatz von Wasser ziemlich lange, giebt übrigens ein farbloses Filtrat; Unterniobsäure verhält sich ähnlich, während Tantalsäure unter gleichen Umständen nur blafsblau gefärbt wird und auf Zusatz von Wasser diese Farbe sogleich verliert. Diansäure scheint, doch in weniger reinem Zustande, auch in dem Tantalit aus Grönland, dem Pyrochlor vom Ilmengebirge und im braunen Wöhlerit enthalten zu sein. — Kobell beschreibt noch Versuche zur Widerlegung der ihm von H. Rose

ausgesprochenen Ansicht, die scheinbar eigenthümlichen Reactionen der Diansäure könnten auf der Anwesenheit einer Spur von Wolframsäure beruhen. Er hebt schliefslich hervor, dafs für eine Wiederholung seiner Versuche die von ihm angegebenen Mengenverhältnisse zu beachten sind; bezüglich dieser Einzelnheiten müssen wir auf die Abhandlung verweisen (1).

Wolfram. F. A. Bernoulli (2) hat Untersuchungen über Wolfram und einige seiner Verbindungen veröffentlicht. — Es gelang nicht, fein zertheiltes metallisches Wolfram, wie es durch Reduction der Wolframsäure im Kohletiegel erhalten war, zu schmelzen, auch nicht in Tiegelöfen, in welchen hessische Schmelztiegel und Chamotte-Masse zum Flusse kamen, noch in einem Porcellan-Gutbrennofen. Das spec. Gew. des mit Kohle reducirten Wolfram-Metalls wurde = 17,1 bis 17,3, das des mit Wasserstoff reducirten = 17,9 bis 18,2 gefunden. — Von den bezüglich der Legirungen aus Wolfram und anderen Metallen gefundenen Resultaten heben wir folgende hervor. Eine Legirung von Eisen mit Wolfram läfst sich erhalten durch Zusammenschmelzen von Drehspähnen von grauem Gufseisen mit Wolframsäure, und direct läfst sich in dieser

(1) H. Rose (Pogg. Ann. CXII, 482) fand das Verhalten der Säure des Samarskits von dem der Säure des Columbits von Bodenmais nicht verschieden. H. Sainte-Claire Deville und Damour (Instit. 1861, 152) fanden in dem Niobit (Columbit) von Chanteloube aufser Eisen, Mangan und Zinn eine kleine Menge Wolfram und Niobsäure, deren Eigenschaften denen von Kobell's Diansäure gleichen, und welche sich namentlich bei Behandlung mit Zinn und Salzsäure vollständig zu schön blauer Flüssigkeit lösen läfst. Dasselbe gilt nach ihren Versuchen für die Säure aus dem Niobit von Grönland. Mit diesen Säuren verhielt sich die aus dem Euxenit dargestellte ganz gleich. Deville und Damour neigen zu der Ansicht, die s. g. Diansäure sei mit einer der Säuren des Niobs identisch. Vgl. Weiteres in dem folgenden Jahresbericht. — (2) Pogg. Ann. CXI, 573 (das die Wolfram-Legirungen Betreffende auch Dingl. pol. J. CLIX, 359); im Ausz. Phil. Mag. [4] XXI, 292.

Wolfram.

Weise ein wolframhaltiger Gufsstahl von grofser Härte erzeugen; hierbei wirkt nur der im grauen Gufseisen mechanisch eingemengte Kohlenstoff, nicht der chemisch gebundene, auf die Wolframsäure reducirend ein; weifses Gufseisen giebt mit Wolframsäure zusammengeschmolzen keinen Wolframstahl, sondern erst nach Zusatz von Kohle eine Wolframeisenlegirung. Versuche, reducirtes Wolfram mit anderen Metallen : Kupfer, Blei, Silber u. a., direct zu Legirungen zusammenzuschmelzen, ergaben nur Gemenge. Kupfer, Blei, Zink, Antimon, Wismuth, Kobalt und Nickel legiren sich mit Wolfram nur bei gleichzeitig erfolgender Reduction beider Metalle; diese Legirungen sind indessen so schwer schmelzbar, dafs bei einem Zusatz von über 10 pC. Wolfram keine regulinischen Massen mehr entstehen, und bei einem höheren Hitzegrade die ein flüchtiges Metall enthaltenden sich so zersetzen, dafs nur metallisches Wolfram zurückbleibt; das Eisen allein ist in jedem Verhältnisse mit Wolfram zu legiren, bis man unter Zusatz von 80 pC. Wolfram eine bei den erreichbaren Temperaturen unschmelzbare Masse erhält. — Wir verweisen hinsichtlich des Verfahrens, nach welchem Bernoulli aus Wolfram von Zinnwald reine Wolframsäure darstellte, auf die Abhandlung. Bezüglich der grünen Färbung, welche bei dem Erhitzen von Wolframsäure schon früher wahrgenommen und meist als auf Reduction der Säure beruhend betrachtet worden war (1), widerspricht Bernoulli dieser Ansicht. Nach seinen Versuchen haben die grüne und die gelbe Säure gleiche procentische Znsammensetzung, und sind beide als zwei isomere Modificationen anzusehen, von denen die gelbe auf nassem, und bei niederen Temperaturen auf trockenem Wege, die grüne sublimirbare dagegen nur auf trockenem Wege bei sehr bedeutend gesteigerter Temperatur ge-

(1) Vgl. s. B. Jahresber. f. 1857, 184 f.

Wolfram. bildet wird. Fünf Versuche, wo grüne oder gelbe Wolframsäure mittelst Wasserstoff reducirt und der dabei stattfindende Gewichtsverlust bestimmt wurde, ergaben W = 93,22 bis 93,40, im Mittel = 93,35; zwei Versuche, wo das bei der Reduction entstehende Wasser bestimmt wurde, W = 93,23 u. 93,39; vier Versuche, wo metallisches Wolfram zu Wolframsäure oxydirt wurde, W = 93,38 bis 93,97, im Mittel = 93,53; Bernoulli leitet als Gesammtresultat seiner Bestimmungen W = 93,4 ab. — Bezüglich der Untersuchungen Bernoulli's über natürlich vorkommende wolframs. Salze vgl. den Bericht über Mineralogie; hinsichtlich der von ihm über künstliche wolframs. Salze gemachten Bemerkungen verweisen wir auf die Abhandlung. Ueber die quantitative Bestimmung der Wolframsäure bei Analysen vgl. den Bericht über analytische Chemie.

Wolframs. Salze. C. Scheibler (1) hat die Resultate seiner Untersuchungen über wolframs. Salze veröffentlicht. Er hebt zunächst hervor, welche Widersprüche die bisherigen Untersuchungen dieser Salze ergaben. Er selbst betrachtet die Wolframsäure als in zwei wesentlich verschiedenen Modificationen in die Zusammensetzung ihrer Salze eingehend : in Wasser unlösliche (gewöhnliche) Wolframsäure, oder in Wasser lösliche (Meta-)Wolframsäure. Er hat die Salze dieser beiden Modificationen der Wolframsäure untersucht.

Die gewöhnlich - wolframs. Salze sind die bisher fast ausschliefslich untersucht gewesenen. Von ihnen sind nur die mit alkalischer Basis löslich oder schwerlöslich; die durch doppelte Zersetzung darstellbaren Salze der Erden und der Oxyde schwerer Metalle bilden unlösliche amorphe oder krystallinische Niederschläge. Characteristisches Merk-

(1) Berl. Acad. Ber. 1860, 208; J. pr. Chem. LXXX, 204; Chem. Centr. 1860, 529; im Ausz. Rép. chim. pure III, 51.

Wolframs. Salze.

mal der Salze dieser Gruppe ist, dafs sie durch Behandeln mit einer stärkeren unorganischen (Phosphorsäure ausgenommen) oder organischen Säure unter Abscheidung von gelbem pulverigem oder von weifsem käsigem Wolframsäurehydrat, je nachdem man in der Wärme oder Kälte operirt, zerlegt werden. Die bisher als zweifach-saure betrachteten Salze haben nach Scheibler die Zusammensetzung $3RO, 7WO_3 + xHO$, welche vielleicht richtiger als $2RO, 3WO_3 + RO, 4WO_3 + xHO$ aufzufassen sei. Die von ihm untersuchten Salze sind folgende. Wolframs. Natron $3NaO, 7WO_3$ krystallisirt in der Kälte mit 16, im Wasserbade mit 14HO; die grofsen, in heifsem Wasser ziemlich leicht löslichen Krystalle sind monoklinometrische Prismen, verwittern an trockener Luft, werden bei 100° gröfstentheils und gegen 300° ganz wasserfrei, ohne dafs damit die Löslichkeit in Wasser aufgehoben wird; bei Glühhitze schmilzt das Salz unter Zersetzung zu in Wasser löslichem und alkalisch reagirendem Salze $2NaO, 3WO_3$ und einem unlöslichen, blätterigen oder schuppigen wasserfreien Salz $NaO, 4WO_3$. Das Kalisalz bildet kleine schwerlösliche schuppige Krystalle $3KO, 7WO_3 + 6HO$, die sich dem Natronsalz ähnlich verhalten. Für das Ammoniaksalz fand Scheibler die von Lotz (1) angegebene Zusammensetzung $3NH_4O, 7WO_3 + 6$ o. $3HO$, je nachdem das Salz in der Kälte oder Wärme krystallisirt ist, bestätigt. Das Lithionsalz krystallisirt in leicht löslichen grofsen monoklinometrischen Prismen $3LiO, 7WO_3 + 16?HO$.

Von den metawolframs. Salzen war bisher nur das durch Margueritte entdeckte in Octaëdern krystallisirende Ammoniaksalz dargestellt gewesen. Die Lösungen dieser Salze werden *nicht* von Säuren unter Ausscheidung gelben oder weifsen Wolframsäurehydrates zerlegt, auch werden die Lösungen der Erd- und Metallsalze nicht dadurch ge-

(1) Jahresber. f. 1854, 340.

Wolframs. Salze.

fällt, ausgenommen die Blei- und Quecksilberoxydul-Verbindungen. Die metawolframs. Salze entstehen aus den löslichen wolframs. Salzen, wenn die Lösungen der letzteren so lange tropfenweise mit einer starken Säure versetzt werden als sich die ausscheidende Wolframsäure wieder löst, oder besser noch durch längeres Kochen der Lösungen wolframs. Alkalisalze mit überschüssigem Wolframsäurehydrat (1). Die metawolframs. Salze sind sehr löslich und krystallisiren mit Wasser verbunden erst bei starker Concentration der Lösungen; sie verwittern an der Luft und verlieren unter 100° den gröfsten Theil ihres Wassers. Die Alkalisalze krystallisiren in Octaëdern; auch bei starker Glühhitze sintern sie, ohne ganz zu schmelzen, nur zusammen unter Blaufärbung und Ausscheidung krystallisirten Wolframoxyds. Auf Pflanzenfarben reagiren sie sauer. Für das Ammoniaksalz (aufser in den eben angegebenen Weisen auch zu erhalten durch längeres Kochen des oben besprochenen gewöhnlich-wolframs. Ammoniaks $3 NH_4O, 7 WO_3$ mit Wasser, oder besser und rascher durch Erhitzen dieses Salzes auf 250 bis 300°, so lange noch Ammoniak entweicht, und Krystallisiren des Rückstandes aus Wasser), welches glänzende, in Wasser leicht lösliche und unter Wasser leicht schmelzende Octaëder bildet, fand Scheibler die Zusammensetzung $NH_4O, 4 WO_3 + 9 HO$ (2). Gleiche Krystallform und analoge Zusammensetzung zeigen das Natron- und das Kalisalz (bei der Darstellung des letzteren erhält man nebenbei noch ein anderes in feinen langen Nadeln krystallisirendes Kalisalz). Bei dem Vermischen der warmen

(1) Wolframsäurehydrat erhält man hierfür am besten durch Fällung einer Chlorcalciumlösung mit der Lösung des oben beschriebenen Salzes $3 NaO, 7 WO_3$, Auswaschen des wolframs. Kalks, Zerlegen des noch feuchten Salzes durch Kochen mit überschüssiger Salzsäure und Auswaschen der Wolframsäure bis sie anfängt milchig durch das Filter zu gehen. — (2) Lotz (Jahresber. f. 1854, 344) hatte $NH_4O, 4 WO_3 + 7\frac{1}{2} HO$ gefunden.

Wolframs. Salze.

concentrirten Lösung des Ammoniak- oder des Natronsalzes mit einer Lösung der äquivalenten Menge Chlorbaryum entsteht kein Niederschlag (1), aber bei dem Erkalten krystallisirt das Barytsalz in grofsen fettglänzenden Krystallen $BaO, 4WO_3 + 9HO$, die quadratische Combinationen sind (P . ∞P . 0P), sich in kochendem Wasser leicht lösen, durch eine gröfsere Menge kalten Wassers aber zu einem unlöslichen barytreicheren Salz und freier Metawolframsäure zerlegt werden, welche sich beim Kochen jedoch wieder vereinigen. Wird aus der concentrirten warmen Lösung dieses Salzes der Baryt mit der gerade hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, so hat man in der davon abfiltrirten Flüssigkeit das Metawolframsäurehydrat gelöst; diese Lösung ist farblos, stark sauer und bitter schmeckend, stark sauer auf Lackmus reagirend; sie treibt Salzsäure und Salpetersäure aus den Salzen derselben aus; Schwefelsäure bewirkt in der concentrirten Lösung durch Wasserentziehung eine weifse Fällung, die sich bei Zusatz von mehr Wasser wieder löst. Wird die Lösung der Metawolframsäure im leeren Raum über Schwefelsäure zu Syrupdicke eingedunstet, so entstehen kleine leichtlösliche Krystalle (anscheinend quadratische Pyramiden) von der Zusammensetzung $2HO, 4WO_3 + 7HO$; die Lösung der Metawolframsäure kann ohne Veränderung zu erleiden längere Zeit gekocht und auf dem Wasserbade zu Syrupdicke eingedampft werden, aber bei weiterer Concentration in der Wärme entsteht plötzlich gewöhnliche gelbe unlösliche Wolframsäure. Metawolframsäure ist ein vortreffliches Fällungsmittel für alle stickstoffhaltigen organischen Basen, welche sämmtlich durch sie in weifsen Flocken gefällt werden, und zwar ist sie ein

(1) Bei Zusatz von Barytwasser zu der Lösung eines metawolframs. Alkali's entsteht ein zuerst flockiger, sich schnell krystallinisch zu Boden setzender, aus mikroscopischen Nadeln bestehender Niederschlag, welcher wasserfreier gewöhnlich-wolframs. Baryt BaO, WO_3 ist.

Wolframs. Salze.

empfindlicheres Reagens als die Phosphormolybdänsäure; man braucht zu dieser Reaction auf stickstoffhaltige organische Basen nicht reine Metawolframsäure anzuwenden, sondern es genügt jedes mit einer Mineralsäure angesäuerte metawolframs. Salz oder auch mit Phosphorsäure versetztes gewöhnlich-wolframs. Natron (die Phosphorsäure entzieht jedem löslichen gewöhnlich-phosphors. Salz einen Theil der Base unter Bildung von metawolframs. Salz). Durch wechselseitige Zersetzung des metawolframs. Baryts mit den betreffenden schwefels. Salzen wurden die metawolframs. Salze von Magnesia, Mangan-, Nickel- und Kobaltoxydul, Kupfer-, Zink- und Cadmiumoxyd erhalten. Das Kalk- und das Strontiansalz wurde aus den betreffenden Chloriden durch Zusatz freier Metawolframsäure erhalten; ebenso das Silbersalz aus salpeters. Silberoxyd. Alle diese Salze sind leicht löslich in Wasser; sie krystallisiren bei dem Verdunsten über Schwefelsäure in deutlichen Formen (die Krystalle enthalten alle Wasser; sie verwittern an trockener Luft), während die Lösungen bei dem Verdampfen in der Wärme zu gummiartigen Massen eintrocknen. Metawolframs. Aethyloxyd läfst sich durch Erhitzen des krystallisirten Silbersalzes mit Jodäthyl in zugeschmolzenen Glasröhren erhalten.

Scheibler hat, aufser dem schon früher erhaltenen wolframs. Wolframoxyd-Kali (1), auch wolframs. Wolframoxyd-Lithion dargestellt, beide durch Einwirkung von etwas Zinn auf die geschmolzenen oben beschriebenen gewöhnlich-wolframs. Salze. Die Kali-Verbindung bildet indigviolette Nadeln, die Lithion-Verbindung kleine vierseitige Tafeln und Blättchen von der Farbe des blau angelaufenen

(1) Ueber wolframs. Wolframoxyd-Natron vgl. Wöhler in Pogg. Ann. II, 350; Berzelius' Jahresber. V, 124; Malaguti in Ann. ch. phys. [2] LX, 271; Berzelius' Jahresber. XVI, 105; Wright in Jahresber. f. 1851, 347; über wolframs. Wolframoxyd-Kali Laurent in Ann. ch. phys. [2] LXVII, 219; Berzelius' Jahresber. XIX, 249.

Stahls. Eine Natronverbindung erhält man in dunkelblauen kleinen Würfeln, deren Flächen mitunter dichroïtisch kupferfarbig erscheinen, durch Electrolyse des glühend geschmolzenen wolframs. Natrons $3NaO, 7WO_3$. Krystallisirtes Wolframoxyd von dunkelblauer Stahlfarbe erhält man wie S. 156 angegeben durch starkes Glühen der metawolframs. Alkalisalze und abwechselndes Digeriren des Rückstandes mit Salzsäure und mit Kalilauge.

Molybdän. Molybdänsäure.

Nach A. E. Nordenskiöld (1) sind die Krystalle der Molybdänsäure durch Sublimation erhalten dünne Tafeln, durch Schmelzen und langsames Erstarrenlassen erhalten feine Krystallnadeln, dem rhombischen System angehörend und die Flächen $\infty \breve{P} \infty . \infty \breve{P}\, ^3/_4$ (2), $^2/_3 \bar{P} \infty$ u. a. zeigend; das Verhältniſs der Nebenaxen zur Hauptaxe ist nach Nordenskiöld's Bestimmung = 1 : 0,3872 : 0,4792.

Wie Wittstein (3) und Alex. Müller (4) fanden, ertheilt Molybdänsäure (namentlich eine mit Salzsäure oder Salpetersäure versetzte Lösung eines molybdäns. Alkali's) dem Curcumapapier braunrothe Färbung, welche bei dem Trocknen des Papiers noch mehr hervortritt.

Krystalle des zweifach-molybdäns. Ammoniaks $NH_4O, HO, 2MoO_3$ deutete vom Rath (5) als monoklinometrische Combinationen mit den Flächen $\infty P . \infty P3 . (\infty P \infty) . \infty P \infty . - P . + 2P$, mit dem Verhältniſs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 0,6297 : 1 : 0,2936 und dem Winkel der geneigten Axen = 91°12′ (es ist $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 115°37′, $\infty P3 : \infty P3$ daselbst = 156°17′, $- P : - P$ daselbst

(1) Oefvers. af K. Vet.-Akad. Förh. 1860, Nr. 6; Pogg. Ann. CXII, 160. — (2) Auf das von Breithaupt (Jahresber. f. 1858, 683) an Molybdänocker beobachtete Prisma ∞P bezogen. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 282. — (4) J. pr. Chem. LXXX, 119; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 576. — (5) Pogg. Ann. CX, 101. Vgl. Marignac's Bestimmung im Jahresber. f. 1855, 374.

Molybdänsäure.

$= 150^0 26'$, $+ 2P : + 2P$ daselbst $= 133^0 4'$); die Krystalle sind vollkommen spaltbar parallel ($\infty P \infty$).

J. G. Gentele (1) hat über einige molybdäns. Salze Mittheilungen gemacht. Aus einer concentrirten, durch Zusatz von kohlens. Natron zu Molybdänsäure und Wasser in der Wärme, so lange Aufbrausen eintrat, erhaltenen Lösung krystallisirte bei 0 bis 6^0 einfach-molybdäns. Natron in denen des Glaubersalzes ähnlichen, bei geringem Erwärmen sofort sich trübenden, auch in der Kälte rasch verwitternden Krystallen $NaO, MoO_3 + 10HO$; diese Krystalle werden an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur allmälig zu $NaO, MoO_3 + 2HO$, welches Salz auch aus einer warmen Lösung in rhombischen perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt. Molybdäns. Thonerde-Kali wurde nicht erhalten; wird Alaunlösung mit einfach-molybdäns. Natron gefällt, Salpetersäure bis zur Wiederauflösung des Niederschlages zugesetzt und die Lösung langsam verdunsten gelassen, so krystallisirt zweifach-molybdäns. Natron $NaO, 2MoO_3 + 7HO$. Als Kali-Alaun mit überschüssigem molybdäns. Natron gefällt und der Niederschlag durch Zusatz von Salzsäure gelöst wurde, so krystallisirten aus dieser Lösung leicht lösliche verwitternde Nadeln $Al_2O_3, 3NaO, 12MoO_3, 22HO$. Bezüglich der Beobachtungen und analytischen Bestimmungen Gentele's über die Niederschläge, welche durch molybdäns. Alkalien in den Lösungen von Alaun, von Eisenoxydsalzen, von Chromalaun und von schwefels. Kupferoxyd erhalten wurden, ebenso wie bezüglich einiger Angaben über ammoniakalische Verbindungen von molybdäns. Kupferoxyd müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Gladstone (2) hat mitgetheilt, daſs bei successivem Zusatz von Fluſssäure zu grünem Chlormolybdän (einer

(1) J. pr. Chem. LXXXI, 411; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 177. — (2) Chem. News II, 99; Rép. chim. pure II, 386.

Lösung von Molybdänoxyd in Salzsäure) erst purpurne Färbung und dann ein weifser krystallinischer Niederschlag entsteht, welcher in Wasser unlöslich, in Salzsäure unter grüner Färbung löslich ist, kein Krystallisationswasser enthält, aus Molybdän, Chlor und Fluor besteht, sich beim Kochen mit Wasser unter Lösung von Chlormolybdän und Rücklassung eines weifsen Pulvers zersetzt.

Chrom. Chroms. Salze.

Nach C. v. Hauer (1) erhält man *dreifach-chroms. Kali* schön und rein krystallisirt, wenn man die Lösung von zweifach-chroms. Kali in wässeriger Chromsäure über Schwefelsäure verdunsten läfst; die Form der so erhaltenen Krystalle, welche die Zusammensetzung $KO, 3 CrO_3$ ergaben, schien ihm von der der aus einer Lösung des zweifach-chroms. Kali's in heifser Salpetersäure angeschossenen verschieden zu sein. — Mit Bezugnahme darauf, dafs, wie er bestätigt fand, das *chroms. Magnesia-Kali* mit 2 HO, das *chroms. Magnesia-Ammoniak* aber dem schwefels. Doppelsalz isomorph mit 6 HO krystallisirt, theilt Hauer mit, dafs aus einer Lösung gleicher Aeq. schwefels. Magnesia und chroms. Kali gelbe Krystalle von der Form der schwefels. Doppelsalze der Magnesiumgruppe und mit 6 HO anschiefsen, welche wechselnde Mengen von Chrom- und Schwefelsäure, immer aber etwas weniger als 1 Aeq. CrO_3 und etwas mehr als 1 Aeq. SO_3 enthalten. Eine Lösung, welche mehr als 1 Aeq. Chromsäure und die entsprechend geringere Menge an Schwefelsäure enthält, giebt bei dem Krystallisiren das Doppelsalz $MgO, CrO_3 + KO, CrO_3 + 2 HO$.

Hauer (2) macht auch darauf aufmerksam, dafs bei dem Fortwachsenlassen eines *Chromalaun*-Krystalls in gesättigter Thonerdealaunlösung die Abgrenzung stets undeutlich ist, weil sich etwas Chromalaun in der Flüssigkeit

(1) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 439; J. pr. Chem. LXXX, 222; Chem. Centr. 1860, 418. — (2) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 439; J. pr. Chem. LXXX, 221; Chem. Centr. 1860, 418.

Chroms. Salze. löst, während die Abgrenzung der Schichten sich ganz scharf zeigt, wenn man einen Chromalaunkrystall in der gesättigten Lösung des viel leichter löslichen Ammoniakeisenalauns fortwachsen läfst.

Zepharovich (1) hat die *Verbindung von zweifach-chroms. Ammoniak mit Quecksilberchlorid*, $NH_4O, 2CrO_3 + HgCl + HO$ (2), krystallographisch untersucht. Dieselbe krystallisirt monoklinometrisch und zeigt die Flächen $0P . \infty P \infty . + 1/2 P \infty . - 1/2 P \infty . (P \infty) . (\frac{1}{2} P \infty) . \infty P . (\infty P 2) . + P . + \frac{1}{2} P$; es ergab sich das Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 0,6462 : 0,5087, der Winkel der beiden ersteren Axen = 84°3'; es ist $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 76°42', $0P : \infty P$ = 93°41', $0P : (P \infty)$ = 117°6', $0P : (\frac{1}{2} P \infty)$ = 135°38'; die Krystalle sind spaltbar parallel $0P$ und $- \frac{1}{2} P \infty$.

Nach Morland (3) entsteht bei dem Zusatz von zweifach-chroms. Kali (2 Th.) zu geschmolzenem Schwefelcyanammonium (5 Th.) rothe Färbung und nach einiger Zeit lebhafte Einwirkung unter Entwickelung von Wasserdampf und Ammoniak. Der carmoisinrothe Rückstand besteht aus Schwefelcyanammonium, Schwefelcyankalium, zweifach-chroms. Kali, schwefels. Kali und der Schwefelcyanverbindung einer neuen ammoniakalischen Chrombase. Letzteres Salz läfst sich durch Behandeln der Masse mit kaltem Wasser, in welchem es wenig löslich ist, isoliren und durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether reinigen; nach Morland hat das bei 120° getrocknete Salz die Formel $Cr_2(C_2NS_2)_3(NH_4O)_2$; es krystallisirt im regulären Systeme ($\infty O . O$), schmeckt sehr bitter, zersetzt sich beim Erhitzen in geschlossener Röhre zu Ammoniak,

(1) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 17. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 312. — (3) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 252; im Ausz. J. pharm. [3] XXXIX, 69.

Schwefelwasserstoff, einer lauchartig riechenden Cyanverbindung und rückständig bleibendem Schwefelchrom; in der Kälte wird es weder durch Säuren noch durch Alkalien zersetzt, bei dem Kochen mit Alkalien aber unter Ausscheidung von Chromoxyd und bei dem Erhitzen mit Säuren unter Bildung eines Chromoxyd- und eines Ammoniaksalzes zersetzt; mit Eisenoxydsalzen giebt es keine Färbung, mit salpeters. Silber einen nicht constant zusammengesetzten Niederschlag.

Ueberchromsäure.

H. Aschoff (1) hat einige Versuche über die Zusammensetzung der von Barreswil (2) entdeckten und als Ueberchromsäure Cr_2O_7 betrachteten blauen Verbindung angestellt, welche beim Mischen sehr verdünnter Lösungen von saurem chroms. Kali und Säure enthaltendem Wasserstoffhyperoxyd sich bildet. Bei Versuchen, wo er saures chroms. Kali auf salzsäurehaltiges Wasserstoffhyperoxyd einwirken liefs, entwickelten sich auf 1 At. des ersteren Salzes stets mehr als 6 At. Sauerstoff, während bei der Einwirkung anderer höherer Oxyde, welche mit Wasserstoffhyperoxyd Sauerstoff entwickeln, namentlich der Uebermangansäure, des Mangan- und des Bleihyperoxyds, sich, wie Aschoff bestätigt fand, gleichviel Atome Sauerstoff aus dem angewendeten höheren Oxyd und dem Wasserstoffhyperoxyd entwickeln. Dieses abweichende Verhalten der Chromsäure erklärt sich, wenn man annimmt, dafs sie zuerst, mindestens zum Theil, zu Ueberchromsäure Cr_2O_7 werde und diese erst bei Einwirkung auf eine weitere Menge Wasserstoffhyperoxyd Sauerstoffentwickelung bewirke; während Cr_2O_6 bei der Reduction zu Cr_2O_3 3 O abgeben und eben so viel aus dem Wasserstoffhyperoxyd entwickeln kann, müfste Cr_2O_7 bei derselben Reduction 4 O abgeben und eben so viel Sauerstoff aus dem Wasser-

(1) J. pr. Chem. LXXXI, 401, 487; Arch. Pharm. [2] CV, 129; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 234. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 418.

stoffhyperoxyd sich entwickeln lassen. Dafs der Ueberchromsäure die Formel Cr_2O_7 zukomme, wird auch daraus wahrscheinlich, dafs die Mengen Eisenoxydul, welche durch gleiche Volume der (nach Barreswil's Angaben dargestellten) blauen ätherischen Lösung jener Verbindung vor und nach der Behandlung mit Aetzkali (wo sofort unter Entfärbung und Sauerstoffentwickelung Reduction jener Verbindung zu Chromsäure statt hat) zu Oxyd oxydirt werden, sich wie 4 : 3 verhalten.

Vanadium.

A. Terreil (1) hat Mittheilungen gemacht über das Vorkommen von Vanadium in den Thonen von Gentilly, Forges-les-Eaux und Dreux.

Vanadinsäure.

A. E. Nordenskiöld (2) fand die durch Schmelzen und theilweises Erstarrenlassen erhaltenen Krystalle der Vanadinsäure rhombisch; vorherrschend sind an den nadelförmigen Combinationen $\infty\breve{P}\infty . \infty\bar{P}\infty . \infty P . \breve{P}\infty$; $\infty P : \infty P = 138^0 4'$, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ an der Hauptaxe $= 92^0 24'$.

Hauer (3) hat Mittheilungen gemacht über einige Verbindungen der Vanadinsäure. Zur Darstellung reiner Vanadinsäure-Verbindungen aus dem durch Fällung der Laugen von gerösteten Uranerzen mit Gerbsäure und Soda nach Patera's Verfahren (4) erhaltenen Niederschlage glüht Hauer den letztern zur Zerstörung des Gerbsäuregehaltes, zieht die geglühte Masse mit heifsem Wasser aus, schmilzt die rückständige Masse nach nochmaligem Glühen mit etwas Salpeter, kocht mit Wasser aus, concentrirt die vereinigten Auszüge auf ein kleines Volum, setzt einen Ueberschufs von Chlorammonium zu, verwandelt das gefällte vanadins. Ammoniak in zweifach-saures Salz

(1) Compt. rend. LI, 94; im Ausz. Rép. chim. pure II, 283; Chem. Centr. 1860, 896. — (2) Oefvers. af K. Vet.-Akad. Förh. 1860, Nr. 6; Pogg. Ann. CXII, 160. — (3) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 448; J. pr. Chem. LXXX, 324; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 489; Rép. chim. pure II, 208. — (4) Jahresber. f. 1856, 377.

Vanadinsäure.

und reinigt das letztere durch wiederholtes Umkrystallisiren aus essigsäurehaltigem Wasser (die Mutterlauge färbte sich zuletzt intensiv roth und es krystallisirten aus ihr grofse prachtvoll-rothe Krystalle von dreifach-vanadins. Ammoniak, NH_4O, $3\,VO_3 + 6\,HO$, welches Salz viel leichter löslich als das zweifach-vanadins. Ammoniak ist; die Krystalle sind bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, verlieren aber schon bei mäfsigem Erhitzen Ammoniak und Wasser). Durch wechselseitige Zersetzung des zweifach-vanadins. Ammoniaks mit Chlormetallen wurden die den letzteren entsprechenden zweifach-vanadins. Salze dargestellt, deren Zusammensetzung im Folgenden angegeben ist. Bei dem Umkrystallisiren der zweifach-vanadins. Salze mufs man sie durch anhaltendes Digeriren mit einer grofsen Menge warmen Wassers in Lösung bringen; rasches Erhitzen, um die Lösung zu beschleunigen, bewirkt, namentlich bei Anwesenheit einer anderen freien Säure, theilweise Zersetzung und Ausscheidung von Vanadinsäure. Analysirt wurden die Verbindungen : NaO, $2\,VO_3 + 9\,HO$; SrO, $2\,VO_3 + 9\,HO$; CaO, $2\,VO_3 + 9\,HO$; MgO, $2\,VO_3 + 8\,HO$; für das Barytsalz giebt Hauer die Formel $3\,BaO$, $5\,VO_3 + 19\,HO$. Eine concentrirte Lösung eines zweifach-vanadins. Salzes giebt bei Zusatz von Salpetersäure einen voluminösen braunrothen Niederschlag von Vanadinsäurehydrat, welcher mit warmem Wasser ohne Veränderung ausgewaschen werden kann (bei allzulangem Waschen mit heifsem Wasser wird er zu einer schleimigen, theilweise durchs Filter gehenden Masse), übrigens in reinem Wasser nicht unlöslich ist, auch eine kleine Menge der Base des angewendeten vanadins. Salzes hartnäckig zurückhält; dieser Niederschlag ist an der Luft getrocknet ein braunes Pulver VO_3, $2\,HO$, über Schwefelsäure getrocknet VO_3, HO. Frisch gefällt löst sich dieses Vanadinsäurehydrat sehr leicht in Ammoniak, die wasserfreie Säure hingegen nur nach anhaltendem Digeriren.

Mangan. Manganoxydulsalze.

Nach Delffs (1) geht bei Einwirkung von schwefliger Säure auf mit Wasser angerührten eisenoxydhaltigen Braunstein kein Eisen in Lösung, und er empfiehlt die Benutzung dieses Verhaltens zur Darstellung eisenfreier Manganoxydulsalze.

Gorgeu (2) theilt mit Bezugnahme auf die frühere Meinungsverschiedenheit zwischen ihm und Burin du Buisson über die Färbung der Manganoxydulsalze (3) mit, dafs jetzt auch der Letztere sich davon überzeugt hat, dafs die reinen aus Manganoxydul mit Sauerstoff- oder Wasserstoffsäuren sich bildenden Salze wesentlich rosenroth gefärbt sind.

Uebermangansäure.

Nach Reinige (4) entsteht stets Uebermangansäure, wenn eine etwas saure Mangansalzlösung oder auch nur Braunstein (hier jedoch bedeutend schwieriger) mit einem Ueberschusse eines unterchlorigs. Salzes behandelt wird, und zwar beim Kochen augenblicklich, langsamer in der Kälte.

Phipson (5) hat die Existenz der Uebermangansäure in Zweifel gezogen. Das s. g. übermangans. Kali sei zweifach-mangans. Kali $KO, 2MnO_3$, die s. g. übermangans. Salze überhaupt zweifach-mangans. Salze und die s. g. Uebermangansäure freie Mangansäure. S. g. übermangans. Kali werde durch Zusatz von Kali zu der Lösung zu grünem (einfach-) mangans. Kali, und letzterem entziehe schon Kohlensäure die Hälfte des Kaligehaltes unter Bildung von s. g. übermangans. Kali. — Ma-

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 81. — (2) J. pharm. [3] XXXVII, 253. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1853, 358; f. 1854, 353; f. 1855, 380. — (4) Arch. Pharm. [2] CI, 145. Vgl. Jahresber. f. 1859, 202. — (5) Compt. rend. L, 694; Instit. 1860, 124; Rép. chim. pure II, 161; J. pr. Chem. LXXX, 122; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 392. Am letzteren Orte heben Erlenmeyer und Lewinstein hervor, dafs nach ihren Versuchen die Kohlensäure keineswegs lediglich durch Entziehung von Kali sondern unter gleichzeitiger Ausscheidung von Manganhyperoxydhydrat das mangans. Kali zu übermangans. umwandelt.

Uebermangansäure.

chuca (1) fand hingegen die von Mitscherlich für das übermangans. Kali gegebene Formel KO, Mn_2O_7 vollkommen bestätigt; er bestimmte in diesem Salz den Mangan- und den Kaligehalt, ferner auch die bei Einwirkung von Salzsäure sich entwickelnde Menge Chlor. Personne (2) hat daran erinnert, dafs die von ihm und L'Hermite (3) ausgeführten Analysen von übermangans. Salzen mit der von Mitscherlich der Uebermangansäure gegebenen Formel übereinstimmen. — H. Aschoff (4) fand gleichfalls den Mangan- und den Kaligehalt des übermangans. Kali's wie auch die Menge Eisenoxydul, welche durch dieses Salz zu Oxyd oxydirt wird, der Formel KO, Mn_2O_7 entsprechend. Er hat noch folgende Wahrnehmungen bezüglich des übermangans. Kali's und der Uebermangansäure mitgetheilt. Das übermangans. Kali wird nach längerem Kochen seiner mit Kalilauge versetzten concentrirten Lösung rasch unter lebhafter Sauerstoffentwickelung zu mangans. Kali, das sich bei dem Erkalten der Flüssigkeit als krystallinisches Pulver abscheidet; letzteres Salz kann durch Verdunsten seiner Lösung in verdünnter Kalilauge im leeren Raum in deutlichen Krystallen erhalten werden, welche frisch fast schwarz (5) und ausgezeichnet metallglänzend sind, an der Luft aber bald matt dunkelgrün werden, und ein dunkelgrünes Pulver geben. Auch Aschoff fand bestätigt, dafs mangans. Kali bei der Einwirkung von Kohlensäure nicht lediglich durch Entziehung von Kali, sondern unter gleichzeitiger Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat zu übermangans. Kali umgewandelt wird

(1) Compt. rend. LI, 140; im Ausz. Rép. chim. pure II, 316; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 656. — (2) Compt. rend. LI, 214. — (3) Jahresber. f. 1851, 352. — (4) Berl. Acad. Ber. 1860, 474; J. pr. Chem. LXXXI, 29; Arch. Pharm. [2] CIV, 141; Pogg. Ann. CXI, 217; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 838; Rép. chim. pure III, 178. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1854, 353.

Uebermangansäure. ($2 CO_2 + 3 (KO, MnO_3) = KO, Mn_2O_7 + 2 (KO, CO_2) + MnO_2$). Uebermangans. Kali läfst sich nach und nach zu Schwefelsäurehydrat, das durch eine Kältemischung abgekühlt ist, setzen, ohne dafs Explosion erfolgt; es löst sich in der Schwefelsäure zu einer intensiv-olivengrünen, erst bei längerem Stehen sowie bei gelindem Erwärmen Sauerstoff entwickelnden und eine niedrigere Oxydationsstufe des Mangans ausscheidenden Flüssigkeit, unter gleichzeitiger Ausscheidung schwerer, in der Flüssigkeit untersinkender ölartiger Tropfen (1). Die grüne Flüssigkeit enthält unzersetzte Uebermangansäure; sie vertheilt sich in Wasser unter violetter Färbung. Die sich ausscheidenden Tropfen sind wasserfreie Uebermangansäure; diese bildet eine dunkelrothbraune, bei — 20° nicht erstarrende, sehr unbeständige Flüssigkeit, welche der Luft ausgesetzt fortwährend Sauerstoffgas entwickelt, rasch Feuchtigkeit anzieht und sich in der so entstehenden concentrirten Lösung rasch zersetzt, in Wasser sich unter violetter Färbung und Wärmeentwickelung, so dafs leicht Zersetzung eintritt, löst, im leeren Raum bis 65° erwärmt werden kann ohne Dämpfe zu bilden, bei höherer Temperatur aber unter Feuererscheinung und heftiger Explosion sich zersetzt, und eine gleiche Zersetzung unter Detonation durch alle leicht oxydirbaren Substanzen (Schwefelwasserstoffgas, Alkohol- oder Aetherdampf, Papier u. a.) und auch durch einzelne als Contactsubstanzen wirkende Oxyde erleidet (2); die Zusammensetzung ergab sich entsprechend der Formel Mn_2O_7. Enhält das übermangans. Kali Chlorverbindungen, so bildet sich die von Dumas (3) ent-

(1) Ebenso wie das übermangans. Kali verhält sich gegen Schwefelsäurehydrat auch das mangans. Kali, nur dafs die Lösung des letzteren unter gleichzeitiger Abscheidung von Manganhyperoxyd, welches sich neben Uebermangansäure bildet, vor sich geht. — (2) Vgl. P. Thénard's Mittheilungen über die wasserfreie Uebermangansäure im Jahresber. f. 1856, 385. — (3) Ann. ch. phys. [2] XXXIII, 390; XXXVI, 81; Berzelius' Jahresber. VII, 112; VIII, 177.

Uebermangansäure.

deckte gasförmige, durch Kälte zu einer Flüssigkeit condensirbare chlorhaltige Verbindung, welche durch die geringste Menge Feuchtigkeit zu Uebermangansäure, Manganhyperoxyd und Chlor zersetzt wird (1). Aus dem nach Dumas' Verfahren (Uebergiefsen von übermangans. Kali mit Schwefelsäure und Zusatz von Chlornatrium) dargestellten grünlichbraunen Gas liefsen sich nur sehr unbedeutende Mengen Flüssigkeit condensirt erhalten; eine gleichzeitig in öligen Tropfen abgeschiedene, wie wasserfreie Uebermangansäure aussehende und auch ebenso über 65° detonirende, aber an feuchter Luft dichte violette Nebel ausstofsende und mit Wasser sich lebhafter und unter Chlorentwickelung zersetzende Verbindung ergab die Zusammensetzung Mn_2ClO_6; Aschoff hebt hervor, dafs, wenn auch vielleicht die analysirte Substanz keine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung, sondern nur eine Lösung der Chlorverbindung in Uebermangansäure war, doch die Chlorverbindung ein der Uebermangansäure, aber nicht der Mangansäure, entsprechendes Acichlorid sein mufs.

Nach Gorgeu (2) krystallisirt aus einer gemischten Lösung von übermangans. und mangans. Kali ein Doppelsalz $KO, Mn_2O_7 + 2(KO, MnO_3)$ in kleinen sechsseitigen

(1) Aschoff vermuthet, dafs hierauf die von Personne und L'Hermite (Jahresber. f. 1851, 352) angegebene Isolirung der Uebermangansäure beruhe. — (2) Compt. rend. L, 610; J. pr. Chem. LXXX, 123; im Ausz. Instit. 1860, 140; Rép. chim. pure II, 161; Chem. Centr. 1860, 460. Ausführlich, mit den Einzelnheiten der Analysen, Ann. ch. phys. [3] LXI, 355, wo auch Senarmont's (schon in Rammelsberg's neuesten Forschungen in der krystallograph. Chemie, Berlin 1857, S. 101 mitgetheilte) krystallographische Bestimmungen; die Krystalle sind monoklinometrische Combinationen 0P . ∞P . +P . +½P . +P∞ . +2P∞ . −2P∞ u. a., an welchen das Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 1,7176 : 1 : 1,3571, der Winkel der geneigten Axen = 65°21′, die Neigung ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 65°17′, ∞P : 0P = 103°0′, 0P : +P∞ = 133°2′, 0P : +P = 115°9′.

Tafeln, die nach Senarmont's Bestimmung dem monoklinometrischen Systeme angehören.

Aus einer zugleich übermangans. Kali enthaltenden Lösung von schwefels. Kali krystallisirt letzteres Salz nach C. v. Hauer (1) in gewöhnlicher Form aber durch die ganze Masse schön blau gefärbt; der Mangangehalt solcher Krystalle war zu gering für die Bestimmung, in welcher Oxydationsstufe das Mangan darin enthalten sei.

Arsen.

D. Campbell (2) theilt mit, Arsen in Schwefelkies, der in Steinkohlen vorkam, in dem Sand der Gewässer der Districte, wo diese Steinkohlen vorkommen, und in dem Sand auch anderer Flüsse Grofsbrittaniens und Irlands gefunden zu haben; gewöhnlich sei dies Vorkommen von Arsen auch von dem von Antimon begleitet. Auch R. A. Smith (3) hat das Vorkommen arsenhaltiger Schwefelkiese in Steinkohle und die Verbreitung von Arsen in der Atmosphäre bei dem Verbrennen solcher Kohle besprochen.

Nach F. P. Le Roux (4) ist der Arsendampf citrongelb.

G. Lippert (5) fand bei Versuchen über die Natur des bei der Reinsch'schen Arsenprobe in salzs. Arsenlösung auf metallischem Kupfer sich bildenden grauen Ueberzugs, dafs derselbe keineswegs reines Arsen, sondern eine constant zusammengesetzte Legirung Cu_6As (mit 32 pC. Arsen) ist; diese Legirung wird bei andauerndem Glühen im Wasserstoffstrom unter Verflüchtigung von

(1) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 447; J. pr. Chem. LXXX, 230; Chem. Centr. 1860, 423. — (2) Phil. Mag. [4] XX, 304; im Ausz. Chem. News II, 218; Rép. chim. appliquée II, 370. Weitere Versuche Campbell's über das Vorkommen von Arsen und Antimon in dem Sand von Bächen und Flüssen vgl. Phil. Mag. [4] XXI, 318; Chem. News III, 212. — (3) Phil. Mag. [4] XX, 408; Dingl. pol. J. CLVIII, 396. — (4) Compt. rend. LI, 171. — (5) J. pr. Chem. LXXXI, 168; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 968; Dingl. pol. J. CLIX, 135.

etwas Arsen zu Cu_6As. Lippert hebt noch hervor, dafs die Empfindlichkeit der Reinsch'schen Arsenprobe gerade darauf beruht, dafs eine gewisse Menge Arsen eine gröfsere Menge der grauen Legirung bildet; ferner, dafs das Arsen in dieser Legirung schwieriger in einfacher Weise nachzuweisen ist, sofern sie beim Erhitzen im Wasserstoffstrom, selbst nach vorgängiger Oxydation durch Glühen in einem Luftstrom, nur den kleineren Theil des Arsengehaltes sich verflüchtigen läfst; und endlich, dafs die Zusammensetzung der grauen Legirung zu berücksichtigen ist, wenn man nach Reinsch's Vorschlag das Arsen aus der Abnahme des Gewichtes des Kupfers bei der Operation quantitativ bestimmen will.

Arsenige Säure.

In der glasigen arsenigen Säure von Andreasberg ist nach A. Streng (1) Antimonoxyd (1,68 pC. wurden gefunden) enthalten.

Chlorarsen.

V. de Luynes (2) machte Mittheilung über eine Verbindung von Chlorarsen mit Alkohol. Bei dem Mischen von Chlorarsen mit wasserfreiem Alkohol steigt die Temperatur bis etwa 70°; bei der Destillation geht dann bei 148° eine bei dieser Temperatur siedende Verbindung über, die sich auch durch Zuleiten von Chlorwasserstoffgas zu in Alkohol suspendirter arseniger Säure und fractionirte Destillation der unteren von den zwei sich bildenden Schichten erhalten läfst. Die Verbindung, welche $AsCl_3$, $C_4H_6O_2$ zu sein scheint, ist farblos, raucht an der Luft, wird durch Wasser zu Salzsäure, arseniger Säure und Alkohol zersetzt, absorbirt unter Erwärmung viel Chlorwasserstoffgas, welches sie bei der Destillation wieder entweichen läfst; sie ist wenig beständig, wird durch

(1) Aus d. berg- u. hüttenmänn. Zeit. 1860, Nr. 18 in Dingl. pol. J. CLVI, 77; Chem. Centr. 1860, 702. — (2) Compt. rend. L, 831; Instit. 1860, 168; Rép. chim. pure II, 205; J. pr. Chem. LXXX, 508; Ann. Ch. Pharm. CXVI, 368; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 362; Chem. Centr. 1860, 557.

Feuchtigkeit rasch zersetzt und zerlegt sich auch bei wiederholten Destillationen theilweise, unter Bildung von Chloräthyl u. a. Das Chlorarsen scheint mit Methyl- und Amylalkohol ähnliche Verbindungen zu bilden.

Antimon.

G. Gore fand bei neueren Versuchen (1) das spec. Gew. von s. g. amorphem Antimon (2), welches aus einer salzs. Lösung von Antimonoxyd electrolytisch abgeschieden war, wechselnd zwischen 5,74 und 5,83.

Antimonverbindungen.

Rammelsberg (3) hatte gefunden, dafs durch Lösen von Fünffach-Schwefelantimon in mäfsig concentrirter Kalilauge und Eindampfen der vom ausgeschiedenen sauren antimons. Kali abfiltrirten Flüssigkeit farblose lange Nadeln erhalten werden, die an der Luft nicht zerfliefslich sind und die Zusammensetzung $3KS, SbS_5 + KO, SbO_5 + 10HO$ ergaben. H. Schiff (4) erhielt diese Verbindung nach Rammelsberg's Verfahren gleichfalls, doch immer nur in geringer Menge; er fand den Wassergehalt der abgeprefsten und über Schwefelsäure bei Luftabschlufs getrockneten Verbindung, auf die von Rammelsberg gegebene Formel bezogen, nur = 8HO. Schiff betrachtet die Verbindung als $\left.\begin{matrix}SbS\\K_2H\end{matrix}\right\}\Theta_2S + x\ H_2\Theta$ (wo x nach Rammelsberg = 2, nach Schiff = 1). Durch Zersetzung des Fünffach-Schwefelantimons mit Kalk oder Baryt liefs sich keine krystallisirbare Verbindung erhalten.

R. Schneider (5) hat in ähnlicher Weise, wie er für die Darstellung von krystallisirtem Jodwismuth angegeben (6), gröfsere Krystalle von *Jodantimon* erhalten. Beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Aeq. Schwefelantimon und 3 Aeq. Jod bildet sich anfangs ein orange-

(1) Phil. Mag. [4] XIX, 403. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 177 ff. — (3) Pogg. Ann. LII, 193; Berzelius' Jahresber. XXII, 163. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXIV, 202. — (5) Pogg. Ann. CIX, 609; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1860, 56; J. pr. Chem. LXXIX, 420; Chem. Centr. 1860, 275; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 387; Rép. chim. pure II, 282. — (6) Jahresber. f. 1856, 391.

Antimonverbindungen.

rothes, schwefelhaltiges, aus kleinen Blättchen und Nadeln bestehendes Sublimat (1), das sich in den oberen Theilen des Kolbens verdichtet; gleichzeitig aber auch ein in den unteren heifseren Theilen des Kolbens sich zu grofsen mohnrothen Blättern verdichtendes Sublimat, welches aus reinem Jodantimon SbJ_3 besteht. Diese Blätter sind, wie Nicklès schon früher (2) angab, dünne hexagonale Tafeln; sie sind mit den Krystallen des Jodwismuths isomorph (vgl. auch Nicklès' Untersuchungen S. 175); sie lösen sich, wenn auch nicht leicht, doch vollständig in Schwefelkohlenstoff (beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich das Jodantimon in kleinen, scharf ausgebildeten glänzenden Blättern ab, die etwas hellere Farbe zeigen als die durch Sublimation erhaltenen). Durch ätzende und kohlens. Alkalien wird das Jodantimon rasch zu reinem Antimonoxyd umgewandelt. Mit den Jodverbindungen positiver Metalle vereinigt es sich zu Doppelsalzen.

Von diesen Doppelsalzen sind einige durch J. Schäffer (3) genauer untersucht worden. Dieselben wurden dargestellt durch Eintragen von gepulvertem Jodantimon in erwärmte gesättigte Lösungen der betreffenden Jodmetalle und Verdunstenlassen der filtrirten Lösungen bei mittlerer Temperatur. Gewöhnlich wurde 1 Aeq. Jodantimon auf 3 Aeq. des positiven Jodmetalls angewendet; es trat dabei vollständige Lösung des ersteren ohne alle Zersetzung ein. Die analysirten Doppelsalze waren: $3 KJ, 2 SbJ_3 + 6 HO$ (dunkel-schwarzbraune, mit rubinrother Farbe durchscheinende rectanguläre Blätter, die bei 100° wasserfrei und dann zinnoberroth werden); $3 NaJ, 2 SbJ_3 + 24 HO$ (licht-orangerothe rectanguläre Prismen mit vierflächiger, auf die Prismakanten aufgesetzter Zuspitzung;

(1) Henry und Garot hatten dafür die Formel SbS_2J_3 gegeben (L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 783 f.). — (2) Jahresber. f. 1859, 190. — (3) Pogg. Ann. CIX, 611; im Ausz. Rép. chim. pure II, 282.

Antimonverbindungen.

die Verbindung wird bei 100° wasserfrei und orangefarben), $3 NH_4J, 4 SbJ_3 + 18 HO$ (scharlachrothe rectanguläre Prismen; wasserfrei carmoisinroth; diese Verbindung krystallisirt aus einer warm gesättigten Lösung von 1 Aeq. SbJ_3 in 3 Aeq. NH_4J zuerst aus, dann nach einander die beiden folgenden Verbindungen), $3 NH_4J, 2 SbJ_3 + 6 HO$ (der Kaliumverbindung sehr ähnlich; dunkel-schwarzbraune, rubinroth durchscheinende rectanguläre Blätter; wasserfrei carminroth), $4 NH_4J, SbJ_3 + 6 HO$ (grofse fast schwarze rectanguläre Prismen mit auf die Kanten aufgesetzter vierflächiger Zuspitzung; in dünnen Schichten rubinroth durchscheinend; wasserfrei carminroth); $2 BaJ, SbJ_3 + 18 HO$ (durchscheinende tief-orangerothe glasglänzende rhombische Prismen von 105°32′ mit gerader Endfläche; das wasserfreie Salz ist etwas heller). Alle diese Salze werden durch Wasser unter Abscheidung von basischem Jodantimon zersetzt; sie lösen sich in Salzsäure und in Essigsäure unter gelber Färbung, in Weinsäure zu farbloser Flüssigkeit; sie geben an Schwefelkohlenstoff Jodantimon ab; sie werden durch concentrirte Schwefelsäure unter Ausscheidung von Jod und Entwickelung von Jodwasserstoffgas zersetzt; die Verbindungen mit fixem positivem Jodmetall lassen in einer Glasröhre erhitzt dieses unter Sublimiren von Jodantimon zurück, die Ammoniumverbindungen sublimiren vollständig unter theilweiser Zersetzung und Auftreten von Joddämpfen.

Ueber Doppelsalze des Jodantimons vgl. auch S. 176 Nicklès' Angaben.

Unter ähnlichen Verhältnissen wie bei der Darstellung des Jodwismuths aus Jod und Schwefelwismuth das Wismuthjodosulfuret (vgl. S. 179) wird nach R. Schneider (1) bei der Darstellung des Jodantimons aus Jod und Schwefelantimon das *Antimonjodosulfuret* $SbJS_2$ erhalten. Leichter

(1) In der S. 179 angef. Abhandl.

Antimonverbindungen.

läfst sich indessen die letztere Verbindung darstellen durch Auflösen von gepulvertem Schwefelantimon in schmelzendem Jodantimon und Behandeln der langsam erstarrten Masse mit verdünnter Salzsäure, welche das überschüssige Jodantimon löst. Die hierbei ungelöst bleibenden Krystalle des Antimonjodosulfurets sind lebhaft-metallglänzend, dunkel-rothbraun, unter dem Mikroscop mit rubinrother Farbe durchscheinend; ihr Pulver ist dunkel-kirschroth. Gegen Wasser und Säuren verhält sich diese Antimonverbindung der entsprechenden Wismuthverbindung ähnlich; ätzende und kohlens. Alkalien entziehen aber der ersteren Verbindung nicht nur das Jod, sondern lassen auch einen Theil des Schwefels in Lösung gehen. Bei dem Kochen des gepulverten Antimonjodosulfurets mit überschüssigem Zinkoxyd und Wasser wird ihm allmälig der ganze Jodgehalt entzogen, und in dem Rückstand ist neben überschüssigem Zinkoxyd ein (durch Lösen des Zinkoxydes in stark verdünnter Salzsäure isolirbares) rothbraunes Pulver enthalten, dessen Zusammensetzung annähernd die des Rothspiefsglanzerzes, $SbOS_2$, ist.

Wismuth-Verbindungen.

Nach J. Nicklès (1) läfst sich Jodwismuth BiJ_3 direct durch Zuleiten von Joddampf zu einem Gemenge von Sand und gepulvertem Wismuth, das in einer Glasröhre erhitzt wird, in glänzenden schwarzen Krystallen erhalten, welche auch er (vgl. Schneider's Untersuchungen S. 173) als mit Jodantimon und Jodarsen (2) isomorph erkannte (an der hexagonalen Combination 0P . P fand er 0P : P = 120°, P : P in den Seitenkanten = 133°66 (?)'). Die Krystalle sind, wie Schneider bereits an anders dargestelltem Jodwismuth beobachtet hatte (3), in Salzsäure und in ätzenden Alkalien, doch unter Zersetzung, löslich. In Wasser, Schwefelkohlenstoff, Aether, Alkohol und Amyl-

(1) Compt. rend. L, 872; Instit. 1860, 156; J. pharm. [3] XXXVII, 436; Rép. chim. pure II, 206; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 454. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 190. — (3) Jahresber. f. 1856, 391 f.

Wismuthverbindungen.

alkohol bleiben die Krystalle unverändert; doch lösen sie sich in den letzteren Flüssigkeiten bei Gehalt derselben an Bromarsen. In einem offenen Glasröhrchen erhitzt schmilzt das Jodwismuth nicht, sondern zersetzt es sich theilweise unter Freiwerden von etwas Jod und Bildung von orangerothem Oxyjodür. Mit den Jodverbindungen der Alkalimetalle vereinigt es sich ebenso wie das Jodantimon zu Doppelsalzen, welche rothe Krystalle bilden. Nicklès bespricht, daſs Wismuth sich mit Arsen und Antimon auch nach dem Isomorphismus der entsprechenden Verbindungen in Eine Gruppe zusammenstellt.

Ueber den Isomorphismus der Wismuth- und Antimonverbindungen, namentlich ihrer correspondirenden Haloïd-Doppelsalze, hat Nicklès (1) später noch Weiteres mitgetheilt. Unter diesen Doppelsalzen hebt er namentlich zwei Gruppen hervor, eine von der Zusammensetzung mJ, $MJ_3 + 4HO$ (2), eine andere von der Zusammensetzung mJ, $MJ_3 + 2HO$ oder mBr, $MBr_3 + 2HO$, wo m = K, Na oder NH_4, M = Bi oder Sb. Die Verbindungen mit 4HO zeigen ein gerades rhombisches Prisma von 97°; die Verbindungen mit 2HO ein gerades rhombisches Prisma von 135°35′ mit einem Doma und vielen secundären Flächen. Die von Nicklès dargestellten Verbindungen, welche theilweise auch Wismuth und Antimon sich isomorph vertretend enthalten, sind :

1) $NH_4J, SbJ_3 + 4HO$
2) $NH_4J, (Bi, Sb)J_3 + 4HO$
3) $NH_4J, BiJ_3 + 2HO$
4) $NaJ, BiJ_3 + 2HO$
5) $KJ, BiJ_3 + 2HO$
6) $NH_4Br, BiBr_3 + 2HO$
7) $NH_4Br, Bi(Br, J)_3 + 2HO$
8) $KJ, SbJ_3 + 2HO$
9) $NaJ, (Bi, Sb)J_3 + 2HO$.

(1) Compt. rend. LI, 1097; Instit. 1861, 4; Chem. Centr. 1861, 239; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 105; vorgängige Anzeige J. pharm. [3] XXXVIII, 155. Weitere Mittheilungen von Nicklès über den Isomorphismus der zur s. g. Stickstoffgruppe gehörenden Metalle sind in dem folgenden Jahresberichte zu besprechen. — (2) In der vorgängigen Anzeige gab Nicklès den Wassergehalt zu 3HO an.

Wismuthverbindungen.

1), 3), 4), 5) und 9) wurden erhalten durch die Einwirkung von Jod oder Brom auf Antimon oder Wismuth bei Gegenwart einer gesättigten Lösung von Chlorammonium, Chlornatrium oder Chlorkalium; es krystallisirt allmälig ein Jod- oder Bromdoppelsalz aus, während ein Chlordoppelsalz gelöst bleibt. 2) krystallisirt aus der gemischten alkoholischen Lösung von Jodantimonkalium und Bromwismuthammonium. 8) krystallisirte, zusammen mit anderen Verbindungen, aus der Lösung von Antimon in Weingeist, welcher Jod und Chlorkalium enthielt, 6) aus einer Lösung von Wismuth in Alkohol oder Aether, welcher mit Brom und etwas Bromammonium versetzt war. Die Krystalle von 1) sind roth, von 2) schwarz (gepulvert roth), 6) bildet gelbe Nadeln. Diese Doppelsalze zersetzen sich bei Einwirkung des Wassers oder selbst nicht gesättigter Lösungen der Chlor-, Jod- oder Bromverbindungen der Alkalimetalle; die meisten werden auch durch Alkohol getrübt (6) ist darin löslich); sie verlieren den ganzen Wassergehalt über Schwefelsäure eben so gut wie bei 100° (einige, namentlich 1) und 6), scheinen bei dieser Temperatur Zersetzung zu erleiden). Im violetten Lichte färben sich diese Doppelsalze (namentlich die im Allgemeinen gelben, braunen oder schwarzen Wismuthverbindungen) röthlich (auch das schwarze Jodwismuth röthet sich im violetten Licht).

Den Isomorphismus der Wismuth- und der Antimonverbindungen bestätigen auch W. Linau's (1) Untersuchungen über einige Doppelsalze des Jodwismuths, sofern die von ihm analysirten Verbindungen anscheinend gleiche Krystallform wie die von Schäffer (S. 173) untersuchten analogen Antimonverbindungen zu haben scheinen. Die von Linau untersuchten Doppelsalze (2) wurden darge-

(1) Pogg. Ann. CXI, 240; im Ausz. Rép. chim. pure III, 180. Vgl. Nicklès' Bemerkungen J. pharm. [3] XXXVIII, 402. — (2) Die Verbindung 2 KJ, BiJ_3 + 4 HO hatte bereits Arppe (Pogg. Ann. LXIV,

Wismuthverbindungen.

stellt durch Sättigen erwärmter concentrirter Lösungen der betreffenden positiven Jodmetalle mit Jodwismuth und langsames Verdunstenlassen der Lösungen bei mittlerer Temperatur; sie können nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden; krystallographische Messungen liefsen sich an ihnen nicht ausführen, da die Krystalle an der Luft rasch Feuchtigkeit anziehen und matt werden. Dargestellt und analysirt wurden : $3 NaJ, 2 BiJ_3 + 24 HO$ (kleine granatrothe rectanguläre Prismen), $4 NH_4J, BiJ_3 + 6 HO$ (grofse dunkel-rothbraune rectanguläre Prismen, mit 4 Flächen zugespitzt die auf die Kanten des Prisma's aufgesetzt sind; das Pulver ist zinnoberroth und wird beim Entwässern schwarz), $2 BaJ, BiJ_3 + 18 HO$ (kleine glänzende hochrothe rhombische Prismen; das Pulver ist carminroth, entwässert schwarz), $2 CaJ, BiJ_3 + 18 HO$ (dunkelrothe glasglänzende rhombische Prismen und Blätter mit der basischen Endfläche; das Pulver ist carminroth, entwässert fast schwarz; das Salz hält, wie auch das vorhergehende, das Krystallwasser hartnäckig zurück und giebt es erst bei 150° langsam ab), $MgJ, BiJ_3 + 12 HO$ (dunkel-granatrothe rectanguläre Prismen mit schiefer Endfläche, welche auch ein carminrothes, nach dem Entwässern schwarzes Pulver geben und erst bei 175° wasserfrei werden) und $ZnJ, BiJ_3 + 12 HO$ (dem vorhergehenden Salz ganz ähnlich, doch schon bei 100° das Krystallwasser vollständig abgebend). Doppelsalze von Jodwismuth mit Eisenjodür, Jodcadmium oder Jodsilber liefsen sich nicht darstellen; wohl aber krystallisiren Doppelsalze von noch nicht ermittelter Zusammensetzung aus gesättigten Lösungen von Jodwismuth in Bromkalium, Bromnatrium, Bromammonium, Brommagnesium und Bromzink.

Nach R. Schneider (1) bildet sich bei anhaltendem

237) dargestellt. — (1) Berl. Acad. Ber. 1860, 59; J. pr. Chem. LXXIX, 424; Chem. Centr. 1860, 277; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 389; Rép. chim. pure II, 323.

Wismuthverbindungen.

Erhitzen von derbem Jodwismuth unter Luftzutritt (in einem lose bedeckten Thontiegel) eine kupferrothe Masse, die aus kleinen glänzenden, zu Krusten zusammengehäuften rhombischen Krystallblättchen besteht. Dieselbe ist *Wismuthoxyjodid* $BiJO_2$. Diese Verbindung verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht, ist bei Luftabschlufs erhitzt theilweise unzersetzt sublimirbar, wird bei starkem Erhitzen unter Luftzutritt zu gelbem krystallinischem Wismuthoxyd; sie wird von Wasser selbst in der Hitze nicht bemerkbar angegriffen, widersteht auch hartnäckig der Einwirkung verdünnter wässeriger ätzender und kohlens. Alkalien, wird aber durch eine Mischung von Kalilösung und Schwefelammonium unter Abscheidung von schwarzem Schwefelwismuth zersetzt; durch Salzsäure wird sie schon in der Kälte mit gelber Färbung gelöst, durch Salpetersäure unter Ausscheidung von Jod zersetzt.

Der bei der Darstellung von Jodwismuth aus Jod und Schwefelwismuth nach Schneider's Verfahren (1) nach beendigter Sublimation bleibende spröde krystallinisch-strahlige Rückstand besteht nach einer neueren Untersuchung Schneider's (2) gröfstentheils aus *Wismuthjodosulfuret* $BiJS_2$, welches in Form kleiner glänzender stahlgrauer Krystallnadeln in Jodwismuth eingelagert ist. Dieselbe Verbindung läfst sich sicher und am Leichtesten erhalten durch Auflösen von gepulvertem Schwefelwismuth in schmelzendem Jodwismuth bis zur Sättigung des letzteren. Die Krystalle der neuen Verbindung (3) können von dem

(1) Jahresber. f. 1856, 391. — (2) Pogg. Ann. CX, 147; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1860, 57; J. pr. Chem. LXXIX, 422; Chem. Centr. 1860, 276; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 388; Rép. chim. pure II, 322. — (3) Wie Linau (Pogg. Ann. CX, 148) gefunden, können die Krystalle, bisweilen als zolllange Nadeln, auch durch Sublimation erhalten werden; am Besten so, dafs man in einem geräumigen Thontiegel Jod, Schwefel und Schwefelwismuth über einander schichtet, und den Tiegel bedeckt längere Zeit erhitzt, wo sich dann der Rückstand oberflächlich mit Krystallen der neuen Verbindung bekleidet findet.

Wismuthverbindungen.

Jodwismuth, in welches sie eingelagert sind, durch Lösen des letzteren in verdünnter Salzsäure befreit werden. Ihr chemisches Verhalten ist dem des früher (1) beschriebenen analogen Wismuthchlorosulfurets (schwefelbasischen Chlorwismuths) äuſserst ähnlich; das Wismuthjodosulfuret wird durch Wasser selbst bei Siedehitze, auch durch verdünnte Mineralsäuren nicht angegriffen; concentrirte siedende Salzsäure bewirkt unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung, concentrirte Salpetersäure unter Ausscheidung von Jod und Schwefel Zersetzung; warme Kalilösung entzieht das Jod vollständig (sehr langsam findet diese Entziehung auch bei dem Kochen mit Wasser und Zinkoxyd statt), und im Rückstand bleibt ein Wismuthoxysulfuret.

Ueber die Darstellung des *basisch-salpeters. Wismuthoxydes* und die Eigenschaften der nach verschiedenen Bereitungsmethoden erhaltenen Präparate haben Béchamp und C. Saint-Pierre (2) Mittheilungen gemacht.

Zink.

C. W. Elliot und F. H. Storer (3) haben die Verunreinigungen des im Handel vorkommenden Zinks durch genaue Analysen einer gröſseren Zahl von Zinksorten verschiedenen Ursprungs untersucht. Wir können, unter Verweisung auf die Abhandlung, nur anführen, daſs sie den bei Behandlung käuflichen Zinks mit verdünnter Säure bleibenden Rückstand vorzugsweise aus metallischem Blei bestehend fanden, und daſs nach ihnen überhaupt Blei die hauptsächlichste Verunreinigung (sie fanden den Bleigehalt bis zu 1,5 pC.) in käuflichem Zink ist, Kohlenstoff, Zinn, Kupfer, Eisen, Arsen u. a. aber darin nur in sehr geringen Mengen oder selten oder zweifelhaft vorkommen.

(1) Jahresber. f. 1854, 357 f. — (2) Aus d. Montpellier Médical, Avril 1860, in Rép. chim. appliquée II, 319. — (3) Memoirs of the Amer. Acad. of Arts and Sciences, new series, VIII, 57; im Ausz. Rép. chim. appliquée II, 361; Pharm. J. Trans. [2] II, 220; Sill. Am. J. [2] XXXI, 142; Chem. Centr. 1860, 932; J. pr. Chem. LXXXII, 242; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 214; N. Arch. ph. nat. X, 70.

Zink.

Anhangsweise theilen Elliot und Storer noch Versuche über die Fällbarkeit des Zinks aus Lösungen seiner Salze durch Schwefelwasserstoff mit, nach welchen die Verhinderung der Fällung nicht nur von der relativen Menge freier Säure, sondern auch von der Concentration der Flüssigkeit in der Art abhängt, daſs eine Zinklösung, damit sie nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werde, um so mehr freie Säure enthalten muſs, je verdünnter sie ist. Nach W. Wernicke (1) ist auch die Menge Zink, welche durch Schwefelwasserstoff aus einer neutralen Lösung von schwefels. Zinkoxyd gefällt wird, um so gröſser, je verdünnter die Lösung ist; Wernicke beobachtete auch, daſs die vom ausgefällten Schwefelzink abfiltrirten, noch schwefels. Zinkoxyd und absorbirten Schwefelwasserstoff enthaltenden Flüssigkeiten bei 8- bis 14 tägigem Stehen noch etwas Niederschlag in Form dünner durchsichtiger, die Wandungen des Glasgefäſses bekleidender Blättchen absetzten.

Auf die Nichtexistenz gasförmiger Verbindungen von Wasserstoff mit Zink oder mit Eisen schlieſst auch, aus von ihm angestellten Versuchen, wo die Metalle in Säuren gelöst wurden oder er Schwefelwasserstoff auf Legirungen von Natrium mit Zink oder Eisen einwirken lieſs, C. A. Cameron (2).

Cadmium.

Lenssen (3) bestimmte das Atomgewicht des Cadmiums durch Ermittelung des Oxydgehalts in dem (nach dem Trocknen bei 150°) wasserfreien oxals. Cadmiumoxyd. Drei Versuche ergaben Cd = 55,988 bis 56,141, im Mittel = 56,026.

(1) Pogg. Ann. CX, 655; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 28; J. pharm. [3] XXXVIII, 398. — (2) Chem. News II, 181; aus d. Dublin Hospital Gazette in Pharm. J. Trans. [2] II, 332. — (3) J. pr. Chem. LXXIX, 281; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 371; Rép. chim. pure II, 315; J. pharm. [3] XXXVIII, 464.

Zinn-Verbindungen.

Lenssen (1) hat auch das Verhalten des Zinnoxyduls gegen Kupferoxyd in alkalischer Lösung untersucht. Eine mit Weinsäure versetzte Lösung von Zinnchlorür giebt sowohl mit Aetznatron als mit kohlens. Natron klare alkalische Zinnoxydullösungen, welche Lenssen als ätzende und als kohlens. unterscheidet. Bei dem Vermischen von kohlens. alkalischer Zinnoxydullösung und kohlens. alkalischer Kupferoxydlösung (mit Hülfe von Weinsäure dargestellt) entsteht unter allen Umständen als Endresultat eine Ausscheidung von Kupferoxydul mit veränderlichen Mengen von Zinnoxydul und Zinnoxyd. Anders ist die Einwirkung ätzender alkalischer Zinnoxydul- und Kupferoxydlösungen: Bei dem Zusammenbringen überschüssiger Kupferoxydlösung mit der Zinnoxydullösung schlägt sich nach und nach Kupferoxydul mit veränderlichen Mengen Zinnoxyd nieder, auch beim Kochen der Flüssigkeit unverändert bleibend, während bei Anwendung von überschüssiger Zinnoxydullösung die blaue Farbe des Kupferoxyds rasch verschwindet und eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit entsteht, die nach längerem Stehen Kupferoxydul ausscheidet, bei allmäligem Erhitzen zum Sieden aber ein schwarzes fein zertheiltes Pulver sich abscheiden läfst, in welches auch bereits ausgeschiedenes Kupferoxydul übergeht; dieses Pulver ist nach Lenssen lufttrocken $Cu_2Sn_4O_6 + 5 HO$ (2), verliert bei 100° 2 HO, oxydirt sich bei höherer Temperatur unter Feuererscheinung zu einer Verbindung von Zinnsäure mit Kupferoxydul, wird durch Ammoniak und verdünnte Säuren langsam zersetzt, durch concentrirte Salzsäure zu metallischem

(1) J. pr. Chem. LXXIX, 90; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 337; Chem. Centr. 1860, 589; Rép. chim. pure II, 207. — (2) Lenssen betrachtet die Formeln Cu_2O, $2 SnO$, $Sn_2O_3 + 5 HO$, nach welcher die Verbindung der von H. Rose (Jahresber. f. 1857, 258) dargestellten Ag_2O, $2 FeO$, Fe_2O_3 analog wäre, und Cu_2O, $3 SnO$, $SnO_2 + 5 HO$ als gleich wahrscheinlich.

Zinn-Verbindungen.

Kupfer, Zinnchlorür, Zinnchlorid und Kupferchlorür. Versetzt man eine kochende nicht concentrirte ätzende alkalische Zinnoxydullösung mit einer geringen Menge Kupferoxydlösung, so scheiden sich nach längerem Sieden schwarze Flocken aus, während sich die Wandungen des Gefäfses mit einem goldfarbigen metallisch glänzenden Ueberzuge bekleiden; die schwarzen Flocken, welche unter dem Polirstahl metallglänzend-gelb werden und bei dem Erhitzen rasch zu Kupferoxyd und Zinnoxyd verglimmen, sind nach Lenssen veränderlich zusammengesetzte Legirungen von Kupfer und Zinn, gemengt mit kleinen Quantitäten Kupfer- und Zinnoxydul (1).

Lenssen hat ferner die Verbindungen des Zinnoxyduls mit Phosphor-, Arsen- und Antimonsäure untersucht (2). Eine neutrale Lösung von Zinnchlorür giebt mit einer schwach angesäuerten Lösung von gewöhnlich-phosphors. Natron einen voluminösen weifsen, bald feinkörnig-krystallinisch werdenden Niederschlag, welcher aber, je nachdem die eine oder die andere Lösung überschüssig war, verschiedene Zusammensetzung hat; der aus der Mischung einer mit Essigsäure deutlich angesäuerten Lösung von phosphors. Natron und stark überschüssiger concentrirter Zinnchlorürlösung sich abscheidende Niederschlag ist lufttrocken $3 SnO, PO_5 + SnCl + 2 HO$ (er wird durch Behandlung selbst mit heifsem Wasser nicht zersetzt), während der auf Zusatz von wenig Zinnchlorürlösung zu angesäuerter concentrirter Lösung von phosphors. Natron sich bildende Niederschlag lufttrocken die

(1) Bezüglich der Bildung von Kupferlegirungen auf nassem Wege wird in J. pr. Chem. LXXVIII, 488 daran erinnert, dafs Pettenkofer (Abhandl. d. naturw.-techn. Commiss. bei d. k. bayr. Acad. d. Wissensch. I, 168) das aus verdünnter Kupfervitriollösung durch Zink gefällte Pulver als aus Kupfer und Zink bestehend und wahrscheinlich eine amorphe Legirung darstellend erkannt hatte. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXIV, 113; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 335; J. pr. Chem. LXXX, 447; Chem. Centr. 1860, 553; Rép. chim. pure II, 248.

Zinn-Verbindungen.

Zusammensetzung $5 SnO, 2 PO_5 + 4 HO = 3 SnO, PO_5 + 2 SnO, HO, PO_5 + 3 HO$ ergab (diese Verbindung bleibt bei 100° unverändert, wird bei Glühhitze unter Ausscheidung von metallischem Zinn zu Phosphorsäure und Zinnoxyd). Bei Zusatz von überschüssiger Zinnchlorürlösung zu einer essigs. Lösung von arsens. Kali entsteht ein fein krystallinischer Niederschlag $3 SnO, AsO_5 + SnCl + 2 HO$ (bei Luftabschlufs erhitzt zersetzt er sich plötzlich unter Ausstofsen weifser Dämpfe und Bekleidung der Gefäfswandungen mit einem Arsenspiegel); durch Zusatz von wenig Zinnchlorürlösung zu einer essigs. concentrirten Lösung von arsens. Kali wird ein weifser flockiger Niederschlag, lufttrocken $2 SnO, AsO_5 + 2 HO$, erhalten. Der durch Zusatz von antimons. Kali zu überschüssiger, mit Essigsäure angesäuerter Lösung von Zinnchlorür erhaltene, mit kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag ergab lufttrocken die Zusammensetzung $2 SnO, SbO_5$ (die Verbindung wird trocken durch Schwefelwasserstoff schwarzbraun gefärbt, die warm bereitete salzs. Lösung aber dadurch orangefarben gefällt, was auf Umsetzung der Verbindung zu zinns. Antimonoxyd hinweist).

Scheurer-Kestner (1) hat Versuche angestellt über die Oxydationsproducte des Zinnchlorürs (2) und die Auflösung einiger Oxyde im Zinnchlorid. Wird zur Darstellung von Zinnchlorid Zinnchlorür mit etwa einem Aequivalent Salzsäure versetzt und mit Salpetersäure oxydirt, so bildet sich auch Ammoniak und Ammonium-

(1) Compt. rend. L, 50; Instit. 1860, 12; Rép. chim. pure II, 113; J. pr. Chem. LXXIX, 219; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 110; Dingl. pol. J. CLV, 303; Chem. Centr. 1860, 173; ausführlich Ann. ch. phys. [3] LVIII, 471. — (2) Nöllner (in der S. 183 angef. Abhandl.) macht in Beziehung auf die Darstellung des Zinnchlorürs darauf aufmerksam, dafs in einer kalt mit überschüssigem Zinn behandelten salzs. Zinnlösung noch auf 1 Aeq. SnCl 1 Aeq. ClH enthalten ist, und erst beim Eindampfen der Flüssigkeit mit granulirtem Zinn in der Wärme alle Salzsäure zu Zinnchlorür wird.

Zinn-Verbindungen.

zinnchlorid krystallisirt ($8\,SnCl + 9\,HCl + NO_5 = 7\,SnCl_2 + SnCl_2, NH_4Cl + 5\,HO$). Wird das Zinnchlorür aber ohne Zusatz von Salzsäure mittelst Salpetersäure oxydirt, so bildet sich kein Ammoniak; bei Anwendung concentrirter Flüssigkeiten findet einfach Oxydation statt ($6\,SnCl + 2\,NO_5 = 3\,SnCl_2 + 3\,SnO_2 + 2\,NO_2$); bei Anwendung verdünnterer Flüssigkeiten ist mehr Salpetersäure nöthig und ein Theil der letzteren bleibt unzersetzt bei dem Producte; die mit concentrirten Lösungen erhaltene Flüssigkeit scheidet zerfliefsliche Nadeln $SnCl_2 + 3\,HO$ aus (wasserhaltige Zinnchloridkrystalle von demselben Wassergehalt (1) wurden auch durch Oxydation von Zinnchlorür mittelst chlors. Kali's und Concentration der Flüssigkeit erhalten; diese Krystalle werden im leeren Raume zu $SnCl_2 + 2\,HO$); die davon getrennte Flüssigkeit enthält Zinnoxyd in Zinnchlorid gelöst. Zinnoxydul löst sich in wässerigem Zinnchlorid leicht auf; bei Anwendung gleicher Aequivalente bilden sich Zinnchlorür und Zinnoxyd, das durch noch vorhandenes Zinnchlorid gelöst gehalten wird ($2\,SnCl_2 + 2\,SnO = 2\,SnCl + SnO_2 + SnCl_2$; aus dieser Lösung krystallisirt das Zinnchlorür nicht mit 2 sondern mit 4 Aeq. Wasser als leicht-zerfliefsliches, schon bei 50° schmelzendes Salz); bei Zusatz eines Ueberschusses von Zinnoxydul zu wässerigem Zinnchlorid gesteht die Flüssigkeit zu einem aus Zinnoxyd bestehenden Brei und das Abfliefsende enthält nur noch (mit 2 Aeq. Wasser krystallisirendes) Zinnchlorür ($SnCl_2 + 2\,SnO = SnO_2 + 2\,SnCl$). Oxydirt man Zinnchlorür mittelst Chromsäure, so erhält man eine dickliche smaragd-

(1) Lewy (Ann. ch. phys. [3] XVI, 303; Berzelius' Jahresber. XXVII, 177) und H. Rose (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 439) hatten Zinnchloridkrystalle mit 5 HO untersucht. Krystalle mit 8 HO waren bereits durch Casselmann (Jahresber. f. 1852, 392) untersucht worden; nach Scheurer-Kestner hängt ihre Bildung mit einem Zinnoxydgehalt der Lösung zusammen.

Zinn-Verbindungen.

grüne Flüssigkeit, aus welcher Zinnchlorid mit 3 Aeq. Wasser auskrystallisirt, und die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit enthält Chromoxyd, Zinnoxyd und Zinnchlorid gelöst ($6\,SnCl + 4\,CrO_3 = 3\,SnCl_2 + 3\,SnO_2 + 2\,Cr_2O_3$).

Nach Gerardin (1) verhält sich das wasserfreie Zinnchlorid als Lösungsmittel dem Schwefelkohlenstoff ähnlich. Es löst bei seiner Siedehitze beträchtliche Mengen rhombischen Schwefel (amorphen nur bei längerem Kochen), Jod, gelben (nicht rothen) Phosphor, und scheidet beim Erkalten den Schwefel in rhombischen Pyramiden, auch das Jod in Krystallen, den Phosphor als bald erstarrende Flüssigkeit ab. Es mischt sich mit Brom und Schwefelkohlenstoff nach allen Verhältnissen. Es löst nicht Silicium, Tellur, Arsen, Antimon, Wismuth, Zinn, noch Metalloxyde oder Metallchloride.

R. Schneider (2) hat das Verhalten des Jods gegen Zweifach-Schwefelzinn untersucht. Bei dem Erhitzen eines innigen Gemenges von 1 Aeq. Musivgold und 2 Aeq. Jod in einer Kohlensäureatmosphäre schmilzt dasselbe zu einer braunen, krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, die bei stärkerem Erhitzen sich zu einem dunkelgelben Sublimat verflüchtigt (vorher sublimiren einzelne dünne Krystallnadeln von der Farbe des Jods, welche aus Jodschwefel zu bestehen scheinen). Das dunkelgelbe Sublimat ist SnS_2J_2 und wird von Schneider als *Jodschwefel-Jodschwefelzinn* SnSJ, SJ betrachtet. Diese Verbindung ist unzersetzt löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform und krystallisirt aus ersterer Lösung in krummflächigen, anscheinend rhombischen Krystallen von der

(1) Compt. rend. LI, 1097; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 128; Dingl. pol. J. CLIX, 315; Chem. Centr. 1861, 224; J. pr. Chem. LXXXII, 383. — (2) Berl. Acad. Ber. 1860, 54; J. pr. Chem. LXXIX, 419; Chem. Centr. 1860, 274; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 386 u. 1861, 23; ausführlich Pogg. Ann. CXI, 249.

Farbe des zweifach-chroms. Kali's (das Strichpulver ist gelb); durch Alkohol wird die Verbindung unter Abscheidung von Schwefel, durch Wasser unter Abscheidung von Schwefel und Zinnoxyd und Lösung von Jodwasserstoffsäure, durch Alkalien in ähnlicher Weise, durch Salzsäure und Salpetersäure auch unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt. Eine siedende Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff greift Musivgold nicht an, nimmt aber das auf nassem Wege dargestellte, sorgfältig getrocknete Zweifach-Schwefelzinn langsam auf, und diese Lösung giebt dann eben solche Krystalle, wie die Lösung des oben besprochenen dunkelgelben Sublimats.

Blei.

Bezüglich Stas' Mittheilungen über die Darstellung ganz reinen Blei's (1) müssen wir auf die Abhandlung verweisen. Streng (2) hat das spec. Gew. mehrerer Bleisorten von verschiedener Reinheit bestimmt; das des reinsten von ihm untersuchten Blei's (0,02 pC. Kupfer und eben so viel Antimon enthaltend) fand er bei + 4° = 11,395.

Bleisalze.

Salpeters. Bleioxyd, welches aus neutraler Lösung immer in milchweißen Krystallen anschießt, läßt sich nach C. v. Hauer (3) durch Versetzen der Lösung mit viel freier Salpetersäure, Concentriren in der Hitze und langsames Erkalten in großen wasserhellen Krystallen erhalten. Ueber die Darstellung von kupferfreiem salpeters. Bleioxyd hat W. Engelhardt (4) Mittheilungen gemacht.

Eisen.

Ueber die Darstellung des zu medicinischen Zwecken dienenden mittelst Wasserstoff reducirten fein zertheilten Eisens hat Guicciardi (5) Mittheilungen gemacht,

(1) In der S. 1 angef. Abhandl. — (2) Aus d. berg- u. hüttenmänn. Zeit. 1860, Nr. 18 durch d. Polytechn. Centralbl. 1860, 1127 in Chem. Centr. 1860, 670. — (3) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 439; J. pr. Chem. LXXX, 221; Chem. Centr. 1860, 418. — (4) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 617. — (5) Aus d. Rép. de Pharmacie, Dec. 1860 in Rép. chim. appliquée II, 126. Guicciardi's Verfahren ist das von Wöhler (Jahresber. f. 1855, 400) angegebene, oxals. Eisenoxydul darzustellen und zu reduciren.

Luca (1) über die Darstellung dieses Präparats, die Verunreinigungen des käuflichen und die Mittel, es vor Oxydation zu bewahren. Deschamps (2) hat vergleichende Versuche über verschiedene Arten fein zertheilten Eisens, die Reinheit derselben und die Einwirkung chemischer Agentien auf sie beschrieben.

Eisen-Verbindungen.

Nöllner (3) fand kleine Kryställchen (anscheinend quadratische Säulen), welche in dem bei der Auflösung von ostindischem Zinn in Salzsäure bleibenden Rückstande sich finden, entsprechend der Formel $FeSn_2$ zusammengesetzt; dieselben ergaben das spec. Gew. 7,446, sind fast unlöslich in Salpetersäure und Salzsäure, leicht löslich in Königswasser, verbrennen in eine Kerzenflamme geworfen mit Funkensprühen und weifsem Rauch, schmelzen erst bei Weifsglühhitze (die krystallinisch erstarrende Masse wird vom Magnet gezogen, die ursprünglichen Krystalle nicht). Bezüglich der Entstehung dieser Krystalle glaubt Nöllner, dafs sie sowohl im Banca-Zinn schon enthalten sein, als auch sich bei der Auflösung desselben erst bilden können.

Mit Bezugnahme auf frühere Angaben (4), dafs das Eisenoxydhydrat durch Einwirkung von Wasser schwerer löslich in Säuren werde, hat H. Schiff (5) Mittheilung gemacht über ein von ihm untersuchtes Eisenoxydhydrat, welches länger als 15 Jahre bei gewöhnlicher Zimmertemperatur unter Wasser aufbewahrt gewesen war. Dasselbe war ziegelroth, an der Luft getrocknet blutroth und der Formel Fe_2O_3, HO entsprechend zusammengesetzt, in Wasser zertheilt leicht sich absetzend, nicht krystallinisch, in Säuren nur schwierig, in der Kälte gar nicht löslich.

(1) Compt. rend. LI, 333; Instit. 1860, 282; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 111. — (2) J. pharm. [3] XXXVIII, 250. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXV, 233; Dingl. pol. J. CLVII, 397; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXII, 250; J. pharm. [3] XXXVIII, 386. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1855, 401 und an den hier angef. Orten. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXIV, 199; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 398; Chem. Centr. 1860, 768.

Eisen-Verbindungen.

Versuche über die Einwirkung von kohlensäurehaltigem Wasser auf metallisches Eisen und die Darstellung von Lösungen von kohlens. Eisenoxydul hat C. v. Hauer (1) beschrieben. Solche Lösungen lassen sich leichter und rascher durch Anwendung von fein zertheiltem Eisen als von natürlich vorkommendem kohlens. Eisenoxydul bereiten; durch Suspendiren von (durch Glühen von oxals. Eisenoxydul und Reduction des Oxyds mittelst Wasserstoff dargestelltem) fein zertheiltem Eisen in Wasser und mehrstündiges Durchleiten von Kohlensäure unter gewöhnlichem Druck liefsen sich Lösungen erhalten, welche auf 10000 Th. Wasser bis zu 9,1 Th. einfach-kohlens. Eisenoxydul enthielten. Das Lösungsvermögen des kohlensäurehaltigen Wassers für kohlens. Eisenoxydul scheint durch die Gegenwart von kohlens. Alkalien vermindert zu werden.

Ein Aufsatz von Buignet (2) über die Einwirkung der Wärme auf die Eisenoxydsalze fügt dem bezüglich der hier eintretenden intensiveren Färbung der Lösungen bereits Bekannten (3) Nichts Wesentliches hinzu.

Ueber die Darstellung einer, als Heilmittel Anwendung findenden, Lösung von pyrophosphors. Eisenoxyd hat G. J. Mulder (4) Mittheilungen gemacht.

F. Muck (5) untersuchte den ockergelben Schlamm, welcher sich bei mehrwöchentlicher Einwirkung von Zinkblech auf eine mäfsig concentrirte Eisenvitriollösung unter Luftzutritt abgesetzt hatte; er betrachtet denselben (nach dem Trocknen bei 100°) als im Wesentlichen aus $4 (2 Fe_2O_3, SO_3) + 21 (Fe_2O_3, 3 HO)$ bestehend, welchem einige Procente Zinkoxyd wohl in Form von $4 ZnO, SO_3$ beigemengt gewesen seien.

(1) J. pr. Chem. LXXXI, 391; N. Jahrb. Pharm. XV, 216; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 220. — (2) J. pharm. [3] XXXVIII, 107. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1859, 51. — (4) Scheik. Onderz., III. deel, 1. stuk, 111. — (5) J. pr. Chem. LXXX, 431.

Eisen-Verbindungen.

Ueber die Darstellung von Schwefeleisen auf nassem Wege zum Arzneigebrauch hat W. Engelhardt (1) Mittheilung gemacht.

Zur Darstellung des Eisen-Dinitrosulfurets (2) empfiehlt Z. Roussin (3), 210 Grm. trockenes salpetrigs. Kali und 150 Grm. krystallisirtes Schwefelnatrium in 2 Liter Wasser zu lösen, hierzu in kleinen Portionen und unter stetem Umrühren eine Lösung von 350 Th. krystallisirtem Eisenvitriol in der gleichen Menge ausgekochten Wassers zu setzen, die Flüssigkeit (der zuerst entstehende schwarze Niederschlag löst sich später fast vollständig wieder auf) zum Sieden zu erhitzen und heifs zu filtriren, und die beim Erkalten des Filtrats sich ausscheidenden Krystalle durch Umkrystallisiren zu reinigen.

Nickel.

Nach Ch. Tissier (4) steht das Nickel dem Eisen, was das Verhalten des Metalls zu chemischen Agentien betrifft, keineswegs so nahe, wie dies gewöhnlich angenommen wird. Das Nickel fällt Kupfer aus den Lösungen des letzteren Metalles nicht aus (5). Das geschmolzene Nickel wird durch Säuren, mit Ausnahme der Salpetersäure, in der Kälte nur sehr wenig angegriffen. Tissier betrachtet nach diesem Verhalten das Nickel als dem Silber nahe stehend.

Nickel-Verbindungen.

Krystallisirtes *Nickeloxydul* (6) wurde auch in dem Rosettenkupfer aus Tergove an der kroatischen Militärgrenze, 11 pC. desselben betragend, gefunden (7).

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 616. — (2) Jahresber. f. 1858, 195. — (3) Bull. soc. chim., séance du 24 Févr. 1860. — (4) Compt. rend. L, 106; Instit. 1860, 10; Dingl. pol. J. CLV, 197; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 172; Chem. Centr. 1860, 160. — (5) Vgl. Fischer's Angabe in L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 383. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1851, 752. — (7) Aus d. Oesterreich. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1860, Nr. 12 in Dingl. pol. J. CLV, 462; Jahrb. Min. 1860, 447.

Das *schwefels. Nickeloxydul* krystallisirt nach C. v. Hauer (1) in quadratischen Formen (mit 6HO) in der Kälte nicht blofs aus einer mit Schwefelsäure, sondern auch aus einer mit concentrirter Salzsäure versetzten Lösung des Salzes. Ueber *selens. Nickeloxydul* und Doppelsalze desselben vgl. S. 86.

Kupfer.

A. Matthiessen und M. Holzmann (2) fanden die electrische Leitfähigkeit des reinen Kupfers in Form hart gezogener Drähte, die von hart gezogenem Silberdraht bei 0° = 100 gesetzt, im Mittel mehrerer Bestimmungen = 93 bei 19°; durch Glühen der Drähte wächst die Leitfähigkeit des Kupfers um etwa 2,5 pC.; jede Art von Beimischung (Kupferoxydul, Phosphor, Arsen, Schwefel, Kohle, Zinn, Zink, Eisen, Blei, Gold u. a.) vermindert die Leitfähigkeit des Kupfers. Auch W. Thomson (3) hat seine Versuche, die Ursache der so sehr verschiedenen Leitfähigkeit käuflicher aus fast reinem Kupfer bestehender Drähte zu erforschen (4), fortgesetzt; auch hier wurde im Allgemeinen für unreines Kupfer geringere Leitfähigkeit gefunden als für ganz reines; nur bei Einer Legirung (etwa 0,2 pC. Blei enthaltend) schien das Leitungsvermögen gröfser als bei reinem Kupfer zu sein.

J. W. Mallet (5) beschrieb die Ausscheidung mikroscopischer Krystalle von Kupfer und von Kupferoxyd (Kupferoxydul?; durchscheinende granatrothe Würfel) an Kupferspähnen, welche in eine Lösung von salpeters. Kupferoxyd und darüber geschichtetes Wasser tauchten (6).

F. H. Storer (7) hat Untersuchungen über die Kupferzinklegirungen veröffentlicht, welche er namentlich zur

(1) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 438; J. pr. Chem. LXXX, 220; Chem. Centr. 1860, 417. — (2) Pogg. Ann. CX, 222; Chem. Centr. 1860, 885. — (3) Lond. R. Soc. Proc. X, 300. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1858, 109. — (5) Sill. Am. J. [2] XXX, 253. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1853, 334. — (7) Memoirs of the Amer. Acad., new series, VIII, 27; Chem. News II, 308; III, 22, 37, 51, 70, 149, 164; im Ausz. Sill. Am.

Kupfer. Entscheidung der Frage unternahm, ob unter diesen Legirungen einzelne als wahre Verbindungen nach bestimmten Proportionen auftreten. Er fand, dafs dies nicht der Fall ist, dafs im Gegentheil alle Kupferzinklegirungen als Mischungen zweier isomorpher Metalle zu betrachten sind. Durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Zink in den verschiedensten Verhältnissen (für die Darstellung der Legirungen mit mehr als 50 pC. Kupfer wurde dem geschmolzenen, aus dem Feuer genommenen Kupfer granulirtes Zink unter stetem Umrühren zugesetzt; für die Darstellung der Legirungen mit mehr als 50 pC. Zink wurden beide Metalle gesondert geschmolzen und das Zink dem Kupfer zugesetzt, wo bedeutendes Aufwallen und Spritzen stattfinden kann), theilweises Erstarrenlassen und Abgiefsen des noch Flüssigen wurden Krystalle von gleichem Aussehen (anscheinend octaëdrische, theilweise verzerrte und aggregirte Formen) erhalten; vom reinen Kupfer durch kupferreiche Legirungen hindurch (besonders gut krystallisirt eine Legirung mit 5 bis 6 pC. Zink) bis zu solchen, welche nur 30 pC. Kupfer enthalten (die weifsen Legirungen sind schwierig krystallisirt zu erhalten und gehen gern aus dem flüssigen in einen breiigen Zustand über), zeigen die Krystalle so übereinstimmendes Aussehen, dafs Storer sie als isomorphe Mischungen betrachtet; die Folgerung, dafs auch das reine Zink in regulären Formen krystallisiren kann, betrachtet Storer als direct durch Nicklès' Beobachtung (1), mehr als die von G. Rose (2), bewiesen. Die Legirungen, welche 58 bis 43 pC. Kupfer enthalten, sind geneigt, beim Erkalten (namentlich bei raschem) faserförmige Krystallaggregate zu bilden. Wir müssen bezüg-

J. [2] XXXI, 286, 423; Rép. chim. appliquée II, 218; J. pr. Chem. LXXXII, 239; aus d. Polytechn. Centralbl. 1861, 882 in Chem. Centr. 1861, 279; aus d. berg- u. hüttenmänn. Zeit. 1860, Nr. 50 in Dingl. pol. J. CLIX, 127. — (1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 484; vgl. Jahresber. f. 1852, 390. — (2) Jahresber. f. 1859, 195.

lich der Einzelnheiten der Versuche und der Erörterungen practischer Fragen, welche Storer giebt (1), auf die Abhandlung selbst verweisen. Erwähnt sei hier noch, dafs nach Storer die Farben der verschieden zusammengesetzten Legirungen (auf frisch angefeilten Flächen derselben) allmälige und niemals sprungweise Uebergänge zeigen, vom reinen Kupferroth (bei zunehmendem Zinkgehalt) in Gelb (das reinste Gelb zeigen Legirungen mit 75 bis 80 pC. Kupfer) und dann in Weifs; auch die Härte nimmt mit dem Zinkgehalt zu; Ablöschen macht die Kupferzinklegirungen, wie die Bronze, im Allgemeinen weicher und weniger zähe.

Kupfersalze.

Nach Roucher (2) entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Kupfervitriol in einem Platintiegel auf Dunkelrothglühhitze eine orangegelbe pulverige amorphe Masse von der Zusammensetzung $2 CuO, SO_3$. Dieses basische Salz verändere sich nicht an trockener Luft, werde an feuchter Luft langsam zu einem grünen Gemenge von einfach- und von drittelschwefels. Kupferoxyd $3 CuO, SO_3 + 2^1/_2 HO$; bei dem Eintragen von $2 CuO, SO_3$ in kochendes Wasser bleibe $3 CuO, SO_3 + 2 HO$ ungelöst, bei dem Eintragen in kaltes Wasser, wenn Erwärmung vermieden werde, $4 CuO, SO_3 + 3 HO$. Eine mit Kupferoxyd kalt gesättigte Lösung von Kupfervitriol gebe bei dem Verdunsten grüne Krystallkrusten, worin 17 CuO auf $6 SO_3$, und das ungelöst bleibende Kupferoxyd werde hierbei zu einem blafs-grünlichblauen basischen Salz, über Schwefelsäure getrocknet $18 CuO, 7 SO_3 + 28 HO$.

(1) Wir heben hier nur hervor, dafs Storer im Gegensatz zu Bobierre (Jahresber. f. 1858, 646) die Kupferzinklegirung mit 40 pC. Zink als eben so geeignet zum Schiffsbeschlag betrachtet, wie die mit 34 pC., und die hauptsächlichste Ursache der stärkeren Einwirkung des Seewassers auf solche Legirungen in der Molecularstructur der letzteren (dafs die Legirungen nicht homogen sind sondern krystallinische Fasern ausgeschieden enthalten) sieht. — (2) J. pharm. [3] XXXVII, 249; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 462.

Kupfersalze. F. Field (1) hat Untersuchungen über basisch-kohlens. Kupferoxydsalze veröffentlicht. Schwefels. Kupferoxyd läfst sich in beträchtlicher Menge zu stark überschüssiger Lösung von anderthalbfach-kohlens. Natron setzen, ohne dafs eine Fällung erfolgt; die Flüssigkeit scheidet bei dem Sieden halb-kohlens. Kupferoxyd $2CuO, CO_2 + HO$ als grünen körnigen Niederschlag aus. War das Kochen nur etwa $^1/_2$ Stunde lang unterhalten worden, so läfst sich der von diesem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit wieder schwefels. Kupferoxyd zusetzen, ohne dafs Fällung erfolgt; nach sehr langem Sieden giebt hingegen das Filtrat auf Zusatz von schwefels. Kupferoxyd einen schwarzen Niederschlag $6CuO, CO_2$, welcher nur bei sehr lange fortgesetztem Kochen mit der alkalischen Flüssigkeit, rasch hingegen bei dem Kochen mit reinem Wasser, zu reinem Kupferoxyd wird. Halb-kohlens. Kupferoxyd, gepulverter Malachit sowohl wie die künstlich dargestellte Verbindung, wird durch siedendes Wasser rasch zu Kupferoxyd umgewandelt, durch siedende Chlornatriumlösung nicht verändert, durch Sodalösung oberhalb 50° geschwärzt (nach einigem Kochen zeigt die schwarze Substanz wieder die Zusammensetzung $6Cu, CO_2$), durch eine Lösung von anderthalbfach-kohlens. Natron bei dem Sieden zu blauer, auch bei langem Kochen sich nicht zersetzender Flüssigkeit gelöst.

Quecksilber. J. W. Mallet (2) hat eine Beobachtung mitgetheilt, nach welcher Quecksilber, das in einem feuchten Thon zertheilt war, bei dem Trocknen des letzteren bei 100° sich mit den Wasserdämpfen in erheblicher Menge verflüchtigte.

J. Regnauld (3) hat den Einflufs besprochen, welchen die Amalgamation des Zinks, des Cadmiums und des Eisens

(1) Chem. News II, 279; Chem. Soc. Qu. J. XIV, 70. — (2) Sill. Am. J. [2] XXX, 124. — (3) Compt. rend. LI, 778; Instit. 1860, 389; N. Arch. ph. nat. X, 64.

auf die Stellung in der electrischen Reihe ausübt, und die Beziehungen zwischen der Abänderung der Stellung dieser Metalle in dieser Reihe einerseits und den Wärmewirkungen bei der Amalgamation derselben und den latenten Schmelzwärmen derselben andererseits. Wir können hier nur anführen, dafs nach seinen Versuchen bei der Amalgamation des Zinks Temperaturerniedrigung und bei der des Cadmiums Temperaturerhöhung stattfindet.

Quecksilberverbindungen.

Nach Rammelsberg (1) krystallisirt aus der gemeinschaftlichen Auflösung von salpeters. Quecksilberoxydul und salpeters. Ammoniak ein Doppelsalz in kleinen farblosen Krystallen $Hg_2O, NO_5 + 2(NH_4O, NO_5) + 5HO$; die Krystalle sind rhombische Combinationen $\infty P . \infty \breve{P} \infty . P$, mit den Neigungen $\infty P : \infty P = 110^0 36'$, $\infty P : P = 122^0 40'$ und dem Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe $= 0,6924 : 1 : 0,3649$.

R. Finkener (2) hat Untersuchungen über das Quecksilberfluorür veröffentlicht. Dieses kann erhalten werden durch Eintragen von überschüssigem frisch gefälltem Quecksilberchlorür in eine (durch Zusatz von kohlens. Silberoxyd zu Flufssäure dargestellte) Lösung von Fluorsilber, wo das erstere sofort unter theilweiser Umwandlung zu Quecksilberfluorür sich gelb färbt und allmälig alles Silber aus der Flüssigkeit gefällt wird, die dann im Wasserbad abgedampft kleine gelbe Krystalle von Quecksilberfluorür giebt; oder leichter durch Eintragen von frisch gefälltem kohlens. Quecksilberoxydul (3) in Flufssäure, wo zuerst unter Entweichen von Kohlensäure vollständige Lösung eintritt, bei Zusatz von mehr kohlens. Salz aber die Fluorverbindung als schweres hellgelbes krystallinisches Pulver ab-

(1) Pogg. Ann. CIX, 377; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 624; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 400. — (2) Pogg. Ann. CX, 142; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 663; Chem. Centr. 1860, 574; Rép. chim. pure II, 387. — (3) Frisch gefälltes reines Quecksilberoxydul scheint von Flufssäure fast gar nicht angegriffen zu werden.

Quecksilberverbindungen.

geschieden wird. Letzteres ergab nach dem Waschen mit wenig Wasser, Auspressen zwischen Fliefspapier und Trocknen über Schwefelsäure und Kalk die Zusammensetzung Hg_2Fl, und ebenso auch die aus einer Lösung in Flufssäure sich bildenden undeutlichen (anscheinend würfelförmigen) Krystalle. Die Verbindung wird durch Wasser theilweise zu Quecksilberoxydul und Flufssäure zersetzt, theilweise gelöst, schon durch feuchte Luft namentlich bei Einwirkung des Lichtes geschwärzt, beim Erhitzen in trockener Luft erst oberhalb 260° unter Sublimiren von Quecksilber und Corrodiren des Glasgefäfses zersetzt; aus der flufss. Lösung fällt Kali Quecksilberoxydul, Ammoniak einen schwarzen, sich rasch grau färbenden, metallisches Quecksilber enthaltenden Niederschlag, während die davon abfiltrirte Flüssigkeit Quecksilberoxyd enthält und bald eine weifse, Quecksilber, Ammoniak und Fluor enthaltende Masse absetzt. Trockenes Quecksilberfluorür wird bei längerer Einwirkung von wässerigem Ammoniak in dieser Weise zu metallischem Quecksilber und einer Oxydverbindung vollständig zersetzt; es absorbirt trockenes Ammoniakgas langsam, unter Bildung einer schwarzen Verbindung Hg_2Fl, NH_3, die in trockener Luft beständig zu sein scheint, auch bei 100° nur unerhebliche Mengen Ammoniak verliert, durch Wasser zu Quecksilber und einer Quecksilberoxydverbindung zersetzt zu werden scheint.

Eine weitere Mittheilung hat Finkener über Quecksilberoxyfluorid und Quecksilberfluorid gemacht (1). Das beim Eintragen von frisch gefälltem Quecksilberoxyd in Flufssäure sich bildende gelbe krystallinische Pulver ist nicht Quecksilberfluorid sondern (wenn über Schwefelsäure und Kalk getrocknet) wasserhaltiges Oxyfluorid $HgFl, HgO + HO$, und dieselbe Zusammensetzung haben die

(1) Pogg. Ann. CX, 628; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 21; Rép. chim. pure III, 119.

Quecksilberverbindungen.

bei langsamem Abdampfen einer fluſss. Lösung von Quecksilberoxyd sich bildenden orangegelben Krystalle. Diese Verbindung wird durch Wasser schon in der Kälte fast vollständig zersetzt, wobei erst orangerothe, dann wieder gelbe Färbung eintritt, Quecksilberoxyd als Rückstand bleibt und Fluſssäure nebst etwas Quecksilberoxyd in Lösung geht; sie wird bei 100° nicht verändert, giebt stärker erhitzt unter dunklerer Färbung Wasser ab, welches das Glas angreift, schmilzt dann und wird unter Ausscheidung von Quecksilber vollständig zersetzt. Krystalle von Quecksilberfluorid lieſsen sich in der von Fremy (1) angegebenen Weise nicht darstellen. Wasserhaltiges Quecksilberfluorid wurde aber erhalten durch Eintragen von trockenem Quecksilberoxyd in einen groſsen Ueberschuſs von Fluſssäure (mit etwa 50 pC. FlH) oder besser noch durch wiederholte Behandlung des oben besprochenen Oxyfluorids mit Fluſssäure (die Umwandlung des Oxyfluorids in Fluorid erfolgt fast plötzlich unter Wärmeentwickelung) als eine weiſse krystallinische Masse HgFl + 2HO, die schon bei 50° mit dem Wasser Fluorwasserstoff unter Hinterlassung von Oxyfluorid entweichen läſst, an trockener Luft sich nicht verändert, gegen Wasser sich wie das Oxyfluorid verhält. Wird eine fluſss. Lösung von Quecksilberfluorid mit Ammoniak in geringem Ueberschuſs versetzt, so scheidet sich in der Kälte nach einiger Zeit, beim Erwärmen sofort eine weiſse gallertartige, nach dem Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure pulverige Verbindung 2(HgFl, HgO), NH_3 oder 2HgFl, $HgNH_2$, HgO + HO (sie giebt mit Bleioxyd auf etwa 200° erwärmt auſser sublimirendem Quecksilber und ammoniakhaltigem Wasser auch eine Entwickelung von Stickgas) aus.

Auch die Fluorsilicium-Verbindungen des Quecksilbers hat Finkener untersucht (2). Siliciumquecksilberfluorür

(1) Jahresber. f. 1856, 305. — (2) Pogg. Ann. CXI, 246; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 773; Rép. chim. pure III, 179.

Quecksilberverbindungen.

wird leicht erhalten aus der Lösung von kohlens. Quecksilberoxydul in Fluorsiliciumwasserstoffsäure in wasserhellen prismatischen Krystallen $Hg_2Fl, SiFl_2 + 2HO$. Die beim Abdampfen einer fluorsiliciumwasserstoffs. Lösung von Quecksilberoxyd sich bildenden kleinen nadelförmigen schwachgelblichen Krystalle sind nicht Siliciumquecksilberfluorid sondern wasserhaltiges Siliciumquecksilberoxyfluorid $HgFl, SiFl_2, HgO + 3HO$, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasser zu sich lösendem saurem Salz und einer sich abscheidenden gelben pulverförmigen basischen Verbindung zersetzt wird. Wird eine Lösung von Quecksilberoxyd in Fluorsiliciumwasserstoffsäure durch Abdampfen so weit concentrirt, daſs die Abscheidung der vorgenannten Verbindung beginnt, und dann unterhalb 15° stehen gelassen, so bilden sich farblose rhomboëdrische, treppenförmig an einander gereihte, äuſserst unbeständige, an der Luft und bei schwachem Erwärmen zerflieſsende und über Schwefelsäure verwitternde Krystalle, wahrscheinlich $HgFl, SiFl_2 + 6HO$.

Silber.

Stas (1) hat erörtert, wie schwierig ganz reines Silber darzustellen ist, und daſs das nach den gewöhnlichen Methoden aus Chlorsilber reducirte Silber noch Kupfer und Eisen, das aus reinem Chlorsilber nach Gay-Lussac's Verfahren (mittelst Kreide und Kohle) reducirte Silber stets Silicium (bis zu $\frac{1}{10000}$) und Eisen enthält (2). Von Kupfer und Eisen freies Chlorsilber läſst sich nach Stas in der Art darstellen, daſs man eine mit dem 30fachen Gewichte Wasser verdünnte Lösung von salpeters. Silber in schwach überschüssige Salzsäure gieſst, den Niederschlag mit destillirtem Wasser auswascht und ihn nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur fein gepulvert

(1) In der S. 1 angef. Abhandl. — (2) Das Verfahren zur Darstellung von reinem Silber, durch Reduction von Chlorsilber mittelst Kreide und Kohle, wie es in der Münze zu Paris ausgeführt wird, hat Peligot beschrieben (Rép. chim. appliquée II, 80).

Silber.

mit Königswasser digerirt. Reines Silber läfst sich aus solchem Chlorsilber reduciren durch Erhitzen mit einem gleichen Gewichte reinen getrockneten, mit $^1/_{10}$ reinem salpeters. Kali gemischten kohlens. Natrons in einem unglasirten Porcellantiegel. Reines Silber läfst sich auch, nach einem von Liebig angegebenen Verfahren, darstellen durch Reduciren einer concentrirten ammoniakalischen Lösung von reinem salpeters. Silber, nach Zusatz von reinem Kali bis zur Ausscheidung von Knallsilber, mittelst Milchzucker in der Kälte; enthält die Lösung mehr als 10 pC. salpeters. Silber, so wandelt sich der entstehende violettliche Niederschlag nicht nachher zu einem Silberspiegel um, sondern er kann ausgewaschen, durch Digeriren mit Ammoniakflüssigkeit von einem etwaigen Kupfergehalt befreit und ohne Aenderung der Farbe getrocknet werden. Auf 300 bis 350° erhitzt wird dieses violettliche, von Stas als eine besondere Modification betrachtete, Silber unter Erglühen zu gewöhnlichem weifsem Silber. — Die Reinheit des Silbers läfst sich nach Stas am Einfachsten in der Art erkennen, dafs solches Silber an der Luft geschmolzen und bis zum Verflüchtigen erhitzt weder an der Oberfläche Flecken oder eine Färbung zeigt, noch einen gefärbten Dampf giebt.

Silberverbindungen.

Wöhler (1) hat, im Anschlufs an seine früheren Mittheilungen (2) über die Bildung des Silberoxyduls, die Resultate weiterer von ihm geleiteter Versuche über neue Silberoxydulsalze veröffentlicht. Molybdäns. Silberoxydul entsteht nach Rautenberg schon bei Einwirkung von Wasserstoffgas auf gelbes einfach-molybdäns. Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur, wo jedoch die Umwandlung

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIV, 119; J. pr. Chem. LXXX, 375; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 307; Chem. Centr. 1860, 556; Rép. chim. pure II, 251; Instit. 1860, 230. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXX, 1; Pogg. Ann. XLVI, 629; Berzelius' Jahresber. XX, 2. Abth., 85; ferner Jahresber. f. 1857, 256.

Silberverbindungen.

nur unvollständig vor sich geht und das neue Salz amorph erhalten wird; durch Einleiten von Wasserstoffgas durch eine engmündige Röhre in eine gesättigte Lösung des Oxydsalzes in mäfsig starker Ammoniakflüssigkeit wird schon in der Kälte, viel rascher bei etwa 90° (bei noch höherer Temperatur kann sich Oxydsalz oder reducirtes Silber beimengen) molybdäns. Silberoxydul $Ag_2O, 2MoO_3$ als schwarzes glänzendes, aus scharf ausgebildeten Regulär-Octaëdern bestehendes Krystallpulver ausgeschieden, das von Salpetersäure unter Stickoxydentwickelung gelöst, durch Kalilauge (nicht durch verdünntes Ammoniak) unter Hinterlassung von schwarzem Silberoxydul zersetzt wird. Wolframs. Silberoxydul, $Ag_2O, 2WO_3$, von Rautenberg in entsprechender Weise dargestellt, bildet ein schwarzes, krystallinisch-schimmerndes, unter dem Mikroscop Krystalle mit anscheinend rhombischen Flächen zeigendes Pulver, aus welchem Salpetersäure unter Ausscheidung gelber Wolframsäure das Silber, Kalilauge unter Ausscheidung von Silberoxydul die Wolframsäure auszieht. Chroms. Silberoxydul bildet sich nach Rautenberg gleichfalls bei der Einwirkung von Wasserstoffgas auf eine ammoniakalische Lösung von chroms. Silberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur, wurde aber nicht frei von beigemengtem metallischem Silber erhalten, zu welchem es noch unter 50° vollständig reducirt wird; das schwarze Salz wird durch concentrirte Salpetersäure sogleich geröthet und dann gelöst, durch verdünnte (indem das Silberoxydul die Chromsäure zu Oxyd reducirt) mit grüner Farbe gelöst. Eine ammoniakalische Lösung von arsens. Silberoxyd wird durch Wasserstoffgas gebräunt und scheidet nur äufserst langsam eine sehr kleine Menge eines schwarzen Pulvers ab; arsens. und gelbes phosphors. Silberoxyd werden aber mit einer Lösung von schwefels. Eisenoxydul übergossen sogleich zu schwarzgrauem Pulver, nach Traun's Untersuchung einem Gemenge von Silberoxydul und reducirtem Silber; oxals. Silberoxyd wird durch solche Lösung sogleich zu metal-

Silberverbindungen.

lischem Silber reducirt, Chlorsilber dadurch nicht verändert. Kupferoxydulhydrat wird nach Geuther's Beobachtung durch wässeriges salpeters. Silberoxyd sogleich, wohl in Folge der Bildung von Silberoxydul, geschwärzt; bei Zusatz von sehr wenig Kupferoxydul zu verdünnter Silberlösung und Erwärmen löst sich ersteres, und bald scheidet sich metallisches Silber in glänzenden Krystallblättchen ab. Nach Geuther wird Chlorsilber bei dem Kochen mit einer etwas alkalischen Lösung von schwefligs. Natron, welcher etwas Chlorammonium zugesetzt ist, leicht zu Metall reducirt.

A. Naquet (1) beschrieb Versuche über die Einwirkung des Chlors und des Jods auf Silberoxyd und auf Silbersalze. Nach ihm bildet sich bei dem Einleiten von Chlorgas in wässeriges salpeters. Silberoxyd Chlorsilber und freie unterchlorige Säure (er läſst es unentschieden, ob in concentrirterer Flüssigkeit Chlorsäure entstehe), bei der Einwirkung von Jod auf wässeriges salpeters. Silberoxyd oder auf in Wasser befindliches Silberoxyd Jodsilber und Jodsäure, welche im letzteren Falle theilweise im freien Zustande auftrete, wenn das Jod im Ueberschusse angewendet war; Jodsäure werde auch bei der Einwirkung von Jod auf jods. Silberoxyd frei gemacht. Weiter noch giebt er an, daſs Jodsilber durch siedende Salpetersäure (mit 4 Aeq. Wasser) unter Bildung von salpeters. Silberoxyd und Freiwerden von Jod zersetzt wird, daſs die Beimengung von jods. Silberoxyd diese Zersetzung weder begünstigt noch erschwert, daſs jods. Silberoxyd sich unzersetzt in siedender Salpetersäure auflöst, daſs Aetzkali das jods. Silberoxyd schon in der Kälte rasch, aber das Jodsilber in der Kälte gar nicht und beim Erhitzen nur sehr unvollständig zersetzt.

(1) Bull. soc. chim., séance du 27 Janvier 1860; Chem. News I, 241. Vgl. Jahresber. f. 1854, 724; f. 1859, 97, und den vorliegenden Jahresber. S. 106.

Nach J. J. Pohl (1) lösen 100 Th. wässeriges Ammoniak von 0,986 spec. Gew. bei 80° 0,051 Th. Bromsilber und 1,492 Th. Chlorsilber. Das für diese Bestimmungen verwendete Brom- und Chlorsilber war vorher bei 100° getrocknet; nach Pohl löst sich frisch gefälltes Bromsilber sicherlich doppelt so leicht in Ammoniak wie vorher bei 100° getrocknetes.

Gold.

A. Matthiessen (2) fand die electrische Leitfähigkeit von ganz reinem Gold, die des Silbers bei 0° = 100 gesetzt, im Mittel mehrerer Bestimmungen = 73 für 19°. Ein Gehalt an 0,3 oder 0,6 pC. Silber erniedrigt die Leitfähigkeit des Goldes auf 66 oder 59.

Platinmetalle im Allgemeinen.

C. A. Martius (3) verfährt zur Reindarstellung der Platinmetalle aus Platinrückständen in folgender Weise: Der gepulverte und durch Schlämmen von den gröfseren Körnern von Osmium-Iridium befreite Platinrückstand wird in einem verschlossenen Tiegel schwach geglüht und dann mit 1 Th. fein-granulirtem Blei und 1½ Th. Bleiglätte in einem hessischen Schmelztiegel mit dickem Boden unter Umrühren bis zum Leichtflüssigwerden geschmolzen. Es werden hierbei alle Silicate und Erze, sowie die Metalle, welche leichter oxydirbar sind wie das Blei, verschlackt; die specifisch schwereren Platinmetalle sammeln sich in dem geschmolzenen Bleiregulus an. Letzterer wird von den Schlacken befreit und in Salpetersäure, die mit 1½ Vol. Wasser verdünnt ist, in gelinder Wärme gelöst. Die Lösung enthält meist etwas Kupfer und Palladium. Der durch Decantation ausgewaschene Rückstand besteht aus feinem schwarzem Metallpulver von Iridium, Rhodium und Ruthenium und aus feinen Körnchen und Schüppchen

(1) Wien. Acad. Ber. XLI, 627; J. pr. Chem. LXXXII, 152. — (2) Pogg. Ann. CIX, 526; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 588; Ann. ch. phys. [3] LIX, 491. — (3) Ueber die Cyanverbindungen der Platinmetalle, Inauguraldissertation, Göttingen 1860; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXVII, 357. Vgl. Jahresber. f. 1859, 249.

Platinmetalle im Allgemeinen.

von Osmium-Iridium, welch letzteres durch Schlämmen zu trennen ist. Das schwarze Pulver ist unmittelbar verarbeitbar; das Osmium-Iridium wird dagegen (sammt den beim Schlämmen des rohen Rückstandes erhaltenen gröfseren Körnern) in einem Kohlentiegel mit dem doppelten Gewicht granulirten Zinks zusammengeschmolzen und in starker Weifsglühhitze bis zur Verjagung von allem Zink erhitzt. Das vom Zink zuerst aufgelöste Osmium-Iridium bleibt dann als feines schwarzes Metallpulver zurück. — Zur Trennung der einzelnen Platinmetalle erhitzt man zuerst das Osmium-Iridium in einer starken Glasröhre im Sauerstoffstrom bis zur Verflüchtigung aller Osmiumsäure, welche in einer gut gekühlten Vorlage aufgesammelt wird. Der Glührückstand und das feine Iridiumpulver wird dann, mit dem gleichen Gewichte Chlornatrium gemischt, nach Wöhler's Methode mit Chlorgas aufgeschlossen. Die erhaltene dunkelbraune Lösung versetzt man mit etwas Salzsäure und $^1/_4$ des Volumens gewöhnlicher Salpetersäure und destillirt bis auf $^1/_3$ ab. Die übergehende Osmiumsäure wird in Ammoniak aufgefangen. Beim Verdampfen des Destillats und Glühen mit Salmiak bleibt das Osmium als bläulichschwarzes Pulver zurück. Die Lösung der Doppelchloride wird noch warm mit dem gleichen Vol. gesättigter Salmiaklösung versetzt und der rothbraune Niederschlag nach mehrtägigem Stehen von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und mit Salmiaklösung so lange ausgewaschen, als dieselbe roth abläuft. Das Waschwasser enthält alles Rhodiumsalz; die Mutterlauge meist Eisensalmiak, mit Spuren von Iridium, Rhodium und Gold. Der Niederschlag (durch Platin- und Ruthensalz verunreinigter Iridiumsalmiak) wird trocken mit $1^1/_2$ Th. Cyankalium in einem geräumigen Porcellantiegel 10 bis 15 Minuten geschmolzen, die erkaltete Masse in möglichst wenig Wasser gelöst und das gelbe Filtrat (nach Zerstörung alles freien Cyankaliums durch verdünnte Salzsäure) mit schwefels. Kupferoxyd gefällt. Der violette Niederschlag, welcher

Platinmetalle im Allgemeinen.

größtentheils aus Platincyankupfer und Iridcyankupfer besteht, wird zuerst durch Decantation, dann auf einem Filter mit kochendem Wasser ausgewaschen und endlich mit kochendem Barytwasser zersetzt, wo sich unter Abscheidung von Kupferoxyd die Baryumdoppelcyanüre bilden, welche durch Krystallisation leicht zu trennen sind. Das Baryumplatincyanür, welches in kochendem Wasser viel leichter löslich ist als in kaltem, scheidet sich zuerst vollständig aus, dann krystallisirt das weiſse Iridiumsalz. Die geringe Menge Ruthencyankalium findet sich in der Mutterlauge des Iridiumsalzes; eine etwaige Beimengung von Rhodiumsalz kann durch Essigsäure ausgefällt werden.

C. Claus (1) hat neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle veröffentlicht. Er hebt hervor, daſs diese Metalle durch ihr nahezu gleiches spec. Volum, durch den Isomorphismus ihrer analog zusammengesetzten Doppelsalze, durch ihre starke Adhäsion (namentlich der pulverförmigen Metalle) zu Sauerstoff, endlich durch die Reducirbarkeit ihrer Oxyde durch Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur unter Erglühen, sich zu einer wohlcharacterisirten Gruppe zusammenstellen; er ist nicht der Ansicht, daſs das Osmium als zu den Metalloïden zugehörig zu betrachten sei (2). Er versucht, wie er schon früher (3) namentlich auf Grund der Untersuchung der Cyanverbindungen gethan, eine systematische Aufstellung der Platinmetalle in folgender Weise :

Osmium	Iridium	Platin
Ruthenium	Osmium	Palladium

und zwar darauf hin, daſs die Metalle der oberen horizontalen (Haupt-) Reihe fast gleich hohes Atomgewicht und spec.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. II, 158; J. pr. Chem. LXXX, 282; Chem. News III, 194; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 674, 689; Rép. chim. pure III, 121. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 231 und diesen Jahresber. S. 214. — (3) Jahresber. f. 1855, 444. Ihm stimmt, namentlich mit Rücksicht auf die Cyanverbindungen (vgl. bei diesen), bezüglich dieser systematischen Aufstellung der Platinmetalle Martius bei.

Gew. haben und vorzugsweise leicht Chloride MCl_2 und Doppelsalze derselben mit Chloriden der Alkalimetalle (mCl) von der Formel mCl, MCl_2 und regulärer Krystallform bilden, während die Metalle der unteren horizontalen (Neben-) Reihe fast gleiches niedrigeres Atomgewicht und spec. Gew. besitzen und am leichtesten Chloride MCl oder M_2Cl_3 und klinometrisch krystallisirende Doppelsalze mCl, MCl oder 2mCl, M_2Cl_3 oder 3mCl, M_2Cl_3 bilden, und dafs in den übrigen chemischen Verhältnissen je zwei in derselben Verticalreihe stehende Metalle die gröfste Uebereinstimmung zeigen.

Platin.

H. Sainte-Claire Deville und Debray (1) haben Mittheilungen darüber gemacht, dafs nach ihrem Verfahren (2) auch gröfsere Mengen Platin (bis über 25 Kilogr.) sich schmelzen und in Formen giefsen lassen; O. L. Erdmann (3) über die auf Krystallinischwerden des Metalls beruhende Auflockerung, welche Platin in der Hitze der Flamme einer Bunsen'schen Gaslampe erleidet, und darüber, wie diese Auflockerung an Platintiegeln durch Poliren derselben mit Seesand nach jedesmaligem Erhitzen weggeschafft werden kann und Platintiegel überhaupt zu reinigen und in gutem Zustande zu erhalten sind.

Ruthenium.

Bezüglich der von Deville und Debray (4) angewendeten Verfahren zur Analyse von Platinerzen und speciell von Osmium-Iridium bemerkt Claus (5), dafs für die Nachweisung kleiner Mengen Ruthenium das Schmelzen mit Salpeter und Kali allein nicht hinreichend ist, namentlich bei osmiumarmen oder von Osmium vorgängig befreiten Erzen (das Osmium begünstigt das Auf-

(1) Compt. rend. L, 1038; Instit. 1860, 194; Dingl. pol. J. CLVII, 64; Chem. Centr. 1860, 639. — (2) Jahresber. f. 1859, 230 ff. — (3) J. pr. Chem. LXXIX, 117; Dingl. pol. J. CLVI, 393; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 316; Rép. chim. appliquée II, 127. — (4) Jahresber. f. 1859, 243 ff., namentlich 252. — (5) In der S. 204 angef. Abhandl.

Ruthenium. schliefsen des Rutheniums, und man erhält dann aus rutheniumhaltigem Erz durch Behandeln mit Salpeter und Kali eine Schmelze, deren tief-orangefarbene Lösung fast kein Iridium enthält, während osmiumarme und auch verhältnifsmäfsig weniger Ruthenium enthaltende Erze hellgelbe, dunkelgrüne oder selbst blaue Lösungen geben, welche viel Iridium als irids. Kali gelöst enthalten, so dafs das Ruthenium ganz durch das Iridium verdeckt werden kann). Claus zieht für solche Fälle, wo das Ruthenium durch Schmelzen mit Kali und Salpeter nicht mit Sicherheit nachzuweisen und von den anderen Metallen zu trennen ist, das Verfahren vor, das Ruthenium aus der Lösung der Chloride der Metalle mittelst geringen Zusatzes von Ammoniak und Sieden zu trennen. Er bemerkt, dafs dieses Verfahren nur bei einem bedeutenden Gehalte an Ruthenium gelingt, aber den Vortheil bietet, dafs man durch fractionirte Krystallisation, oder durch fractionirtes Ausziehen mit Wasser den gröfseren Theil der anderen, die Fällung störenden Metalle entfernen und somit eine an Ruthenium reichere fällbare Lösung erhalten kann, in welcher das letztere Metall nicht nur nachzuweisen, sondern auch, wenn auch nur annähernd, quantitativ zu bestimmen ist. Wir müssen bezüglich der Einzelnheiten der Verhältnisse, auf welchen dies Verfahren basirt, und der fractionirten Fällung und Krystallisation wie des fractionirten Ausziehens, da diese Details des Verfahrens nicht wohl genügend in kürzerem Auszuge wiederzugeben sind, auf die Abhandlung verweisen. Ebenso bezüglich eines von Claus gemachten, von ihm selbst noch nicht geprüften Vorschlages, die Abscheidung und Bestimmung des Rutheniums nach einem einfacheren, auf die Flüchtigkeit der Ruthenhypersäure (1) basirten Verfahren zu versuchen.

Rhodium-Verbindungen. Weitere Mittheilungen hat Claus noch in dieser Abhandlung gemacht über das Rhodium im Vergleich zum

(1) Jahresber. f. 1859, 260 ff.

Rhodium-Verbindungen.

Iridium, und zwar zunächst über die Oxydationsstufen des Rhodiums. Er hatte früher (1) schon wahrgenommen, daſs in einer mit überschüssigem Kali versetzten Rhodiumlösung auf Zusatz von etwas Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur ein schwarzer Niederschlag sich abscheidet, welcher ihm damals reducirtes Rhodium zu sein schien. Er hat jetzt diesen Niederschlag näher untersucht, welcher nach seiner späteren Beobachtung auch ohne Mitwirkung von Alkohol bei dem Erhitzen der Lösung des Rhodiumsesquichlorürs mit sehr concentrirter Kalilauge entsteht. Dieser Niederschlag ist noch feucht gallertartig und schwarz, schwindet aber beim Trocknen zu bräunlichschwarzen matten schweren Stücken, die Sesquioxydulhydrat $Rh_2O_3 + 3HO$ sind, sich gegen Lösungsmittel sehr indifferent verhalten (nur Salzsäure löst etwas davon mit rother Färbung), und bei dem Erhitzen in einem Platintiegel unter plötzlichem Erglühen zu einem dunkelgrauen metallisch aussehenden Pulver, dem Oxydul RhO werden (2). Claus hebt hervor, daſs jetzt von Oxyden des Rhodiums dieses Oxydul und das Sesquioxydul Rh_2O_3 bekannt sind (letztere Zusammensetzung wurde nachgewiesen für die

(1) Jahresber. f. 1855, 427. — (2) Nach Claus giebt eine Lösung des Iridiumsesquichlorürs oder eines seiner Doppelsalze bei ähnlicher Behandlung mit Kali und Alkohol ein analoges schwarzes Hydrat mit 3 HO, wie die oben beschriebene Rhodiumverbindung ist, und welches auch nur an concentrirte Salzsäure etwas schwach olivengrün gefärbtes Sesquichlorür abgiebt. Ein Iridiumsesquioxydulhydrat mit 5 HO erhält man nach ihm durch Mischen der Lösung irgend eines der Doppelsalze des olivengrünen Iridiumsesquichlorürs mit wenig Aetzkali und längeres Stehenlassen der Flüssigkeit in gut verschlossenen, ganz gefüllten Flaschen als gelblichen, in's Olivengrüne spielenden Niederschlag; diesem hängt noch etwas von dem unzersetzten Salze an, aber er läſst sich nicht rein erhalten, da er äuſserst leicht unter Sauerstoffabsorption gebläut und theilweise zu Oxyd umgewandelt wird; er ist in dem geringsten Ueberschuſs von Kali löslich. Eine Lösung von Iridiumsesquichlorürsalz in überschüssigem Kalkwasser schied bei längerem Stehen unter Luftabschluſs einen schmutzig-gelben, Ir_2O_3, 3 CaO enthaltenden Niederschlag aus.

Rhodium-Verbindungen.

graue schwammige, in Säuren unlösliche Masse, die beim Erhitzen von reinem salpeters. Rhodiumsesquioxydul im Platintiegel bis zur völligen Zerstörung der Säure bleibt), und dafs für das Sesquioxydul nun zwei Hydrate bekannt sind, das oben beschriebene schwarzbraune $Rh_2O_3 + 3HO$ und das von Claus schon früher beschriebene gewöhnliche gelbe Hydrat $Rh_2O_3 + 5HO$, welches ziemlich stark basische Eigenschaften hat, so dafs es sich unter allen Oxyden der Platinmetalle am besten zur Darstellung von Sauerstoffsalzen eignet. — Claus (1) hatte früher beobachtet, dafs bei dem Einleiten von Chlor in die Lösung von Rhodiumsesquioxydulhydrat in Kali ein schwärzlicher gallertartiger Niederschlag entsteht, dessen Zusammensetzung zwischen Rh_2O_3 und RhO_2 lag. Er hat jetzt gefunden, dafs der bei der Einwirkung des Chlors auf jene Lösung zuerst entstehende schwarzbraune gallertartige Niederschlag das oben beschriebene Sesquioxydulhydrat $Rh_2O_3 + 3HO$ ist, ausgeschieden in Folge der bei Einwirkung des Chlors statthabenden Erwärmung; bei länger fortgesetzter Einwirkung des Chlors (zuletzt unter wiederholtem Zusatz von festem Aetzkali) wird aber der Niederschlag wenig gallertartig und heller, zuletzt pulverförmig und grün, und die überstehende Flüssigkeit wird dunkelviolettblau. Das grüne Pulver löst sich in Salzsäure unter blauer oder grünblauer Färbung und steter Chlorentwickelung, bis die Flüssigkeit (was beim Erhitzen rasch eintritt) zu rother Lösung von Rhodiumsesquichlorür geworden ist; die Zusammensetzung des (wie getrockneten ?) grünen Pulvers ergab sich $= RhO_2 + 2HO$, doch zieht es Claus vor, darin nicht ein Hyperoxyd RhO_2 sondern rhodiums. Rhodiumsesquioxydul Rh_2O_3, RhO_2 anzunehmen, wofür namentlich die grüne Farbe spreche, die aus der gelben des Sesquioxyduls und der blauen der

(1) Jahresber. f. 1855, 431.

Rhodium-Verbindungen.

Säure hervorgehen müsse (1). Die dunkelviolettblaue Flüssigkeit betrachtet Claus als rhodiums. Kali enthaltend; sie entfärbte sich erst nach längerer Zeit allmälig unter schwacher Gasentwickelung und Abscheidung eines blauen, beim Trocknen zu grünem Oxyd werdenden Niederschlags; vorsichtig mit Salpetersäure neutralisirt gab die blaue Flüssigkeit einen blauen flockigen Niederschlag, welcher beim Trocknen grün wurde, frisch dargestellt aber sich leicht in Salzsäure unter Chlorentwickelung zu blauvioletter Flüssigkeit löste, die beim Erhitzen unter weiterer Chlorentwickelung in rothes Rhodiumsesquichlorür überging.

Die gelbe Lösung des Sesquioxydulhydrats $Rh_2O_3 + 5HO$ in Salzsäure enthält nach Claus Sesquioxydul neben Salzsäure, beide noch nicht zu Sesquichlorür vereinigt, welches erst in der bei Concentriren der gelben, oder bei dem Auflösen des Sesquioxydulhydrats in concentrirtester Salzsäure, entstehenden rothen Lösung enthalten sei (2); solche rothe Lösung scheidet auf Zusatz von Kali das Sesquioxydulhydrat erst nach einiger Zeit und vorgängiger gelber Färbung aus. Ein lösliches Hydrat des Rhodiumsesquichlorürs $Rh_2Cl_3 + 8HO$ (3), erhält man

(1) Dieser Beweis ist wohl kein unzweideutiger zu nennen, schon deſshalb, weil die Farbe einer Verbindung nach bestimmten Proportionen keineswegs die Mischfarbe der Bestandtheile ist. Claus neigt auch dazu hin, das blaue Iridiumoxyd IrO_2 als iridiums. Iridiumsesquioxydul = Ir_2O_3, IrO_2 zu betrachten. — (2) Ebenso erklärt Claus die Beobachtung, daſs das blaue Iridiumoxyd sich in Salzsäure anfangs mit blauer Farbe löst und die Lösung ohne Entwickelung von Chlor dann grün und zuletzt rothbraun wird, daraus, daſs die blaue Flüssigkeit noch blaues Oxyd und Salzsäure, die braune Chlorid enthalte, die grüne eine Mischung dieser beiden Lösungen sei; die blaue Lösung scheidet auf Zusatz von Kali sogleich wieder das blaue Oxyd aus, die braunrothe Lösung des Chlorids wird aber dadurch unter Bildung von Sesquichlorür entfärbt. — (3) Ein analog zusammengesetztes Hydrat des Iridiumsesquichlorürs läſst sich nach Claus erhalten durch Lösen des mittelst Salpetersäure von Kali befreiten blauen Iridiumoxyds in Salzsäure, Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung bis zur Umwandlung des Chlorids in Chlorür, und Eindampfen.

Rhodium-Verbindungen.

durch Lösen des mittelst Salpetersäure vom Kaligehalte befreiten gelben Sesquioxyduls in Salzsäure und Eindampfen im Wasserbade als dunkelrothbraune ins Braune spielende glasartige, an den Kanten durchscheinende, amorphe spröde Masse, welche ein rothes Pulver giebt, an der Luft langsam zerfliefst, aufser in Wasser auch in Alkohol, aber nicht in Aether löslich ist; diese Verbindung verträgt eine der Glühhitze nahe kommende Temperatur, ohne Chlor zu verlieren, wird aber dabei wasserfrei und unlöslich; durch concentrirte Schwefelsäure wird erst beim Sieden Chlor ausgetrieben und gelbes schwefels. Salz gebildet. Wasserfreies Rhodiumsesquichlorür läfst sich auch, aufser durch längeres Erhitzen von feingepulvertem Rhodiummetall im Chlorgasstrome, in der Art noch darstellen, dafs man eines der rothen Chlordoppelsalze desselben mit concentrirter Schwefelsäure einige Zeit stark erhitzt und nach dem Erkalten in Wasser giefst, wo sich nur wenig Rhodium, wohl aber alles Alkali als schwefels. Salz löst und unzersetztes Sesquichlorür als bräunlichrother, in allen Lösungsmitteln unlöslicher Körper zurückbleibt (1).

Das Rhodiumsesquioxydul bildet mit Sauerstoffsäuren in der Regel gelbe oder ausnahmsweise manchmal farblose, niemals rothe Salze, die adstringirend, aber nicht bitter wie die entsprechenden Haloïdsalze schmecken; aus ihnen wird bei Einwirkung von Alkalien das Sesquioxydulhydrat sogleich gefällt. Frisch dargestelltes, noch feuchtes Rhodiumsesquioxydulhydrat löst sich in Schwefelsäure, schwefliger Säure, Salz- und Salpetersäure, Essigsäure, Schwefelcyanwasserstoffsäure sehr leicht auf, in Borsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Blausäure nur sehr wenig oder gar nicht. Die Salze des Rhodiumsesquioxyduls mit Sauerstoffsäuren

(1) In gleicher Weise läfst sich aus den olivengrünen Iridiumsesquichlorür-Doppelsalzen wasserfreies Iridiumsesquichlorür darstellen, das rein-hellolivengrün und ebenfalls in Säuren und Alkalien unlöslich ist.

Rhodium-Verbindungen.

krystallisiren meistens nicht gut, bilden auch keine gut krystallisirenden Doppelsalze; rein darstellen liefsen sich nur solche, deren Säure die Salpetersäure auszutreiben vermag (in dem gefällten Sesquioxydulhydrat sind immer einige Procente Alkali enthalten, das mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgezogen werden mufs, wobei eine geringe Menge Salpetersäure in unlösliche Verbindung geht). Das schwefels. Salz, durch Lösen der Base in der Säure und Abdampfen, und Entfernen etwa überschüssiger Säure mittelst Alkohol dargestellt, bildet eine weifse, ins Citrongelbe spielende Krystallmasse $Rh_2O_3, 3\,SO_3 + 12\,HO$. Schwefels. Kali (3 Aeq.) löst sich in der Lösung dieses Salzes (1 Aeq.) viel leichter als in Wasser und die Flüssigkeit trocknet beim Verdunsten, ohne dafs schwefels. Kali auskrystallisirt, zu einer hellgelben amorphen Masse ein; im unlöslichen Zustande wurde das Doppelsalz $Rh_2O_3, 3\,SO_3 + 3\,(KO, SO_3)$ aus der Mutterlauge von der Darstellung des Rhodidcyankaliums erhalten, welche eine grofse Menge dieses Salzes nebst Chlorkalium enthielt und deren Abdampfrückstand nach längerem Kochen mit concentrirter Schwefelsäure bei der Behandlung mit Wasser dieses Doppelsalz als unlösliches röthlichgelbes fein-krystallinisches Pulver hinterliefs. In ähnlicher Weise wie das schwefels. Salz wurde das schwefligs. Salz $Rh_2O_3, 3\,SO_2 + 6\,HO$ dargestellt, welches auch eine fast weifse undeutliche Krystallmasse bildet und in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich ist. Ein deutlich krystallisirendes Doppelsalz mit schwefligs. Kali war direct nicht zu erhalten, wohl aber auf dem schon von Berzelius eingeschlagenen Umwege, eine Lösung von Kaliumrhodiumsesquichlorür mit einem grofsen Ueberschufs von saurem schwefligs. Kali erst bei gewöhnlicher Temperatur und dann in der Hitze längere Zeit zu behandeln, bis der anfangs mit gelber Farbe sich ausscheidende Niederschlag weifs wird; dieser krystallinisch-pulverige Niederschlag ist $Rh_2O_3, 3\,SO_2 + 3\,(KO, SO_2) + 6\,HO$, fast unlöslich in

Rhodium-Verbindungen.

Wasser, löst sich erst nach längerem Erhitzen mit Säuren (in Salzsäure anfangs fast farblos, dann gelb und endlich unter starker Entwickelung von schwefliger Säure und Umwandlung zu Kaliumrhodiumsesquichlorür mit rother Färbung), wird durch starke Kalilauge selbst beim Kochen nicht zersetzt, sondern nur weniger krystallinisch und in Säuren leichter löslich, verträgt 220° ohne Zersetzung, färbt sich erst bei viel höherer Temperatur dunkler und wird bei beginnender Glühhitze unter Hinterlassung von Rhodium und schwefels. Kali zersetzt; Claus hebt hervor, dafs das Rhodium, unähnlich anderen Platinmetallen, hier bei der Einwirkung schwefliger Säure nicht zu Oxydul reducirt wird. Salpetersäure löst das gelbe Sesquioxydul leicht, und bei dem Eindampfen der hell-citrongelben Lösung im Wasserbade bleibt eine dunkelgelbe amorphe Masse $Rh_2O_3, 3NO_5 + 4HO$, welche sehr hygroscopisch ist, sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist löst, und beim Erhitzen unter starkem Aufblähen das wasserfreie Sesquioxydul als irisirende graue poröse Masse hinterläfst; krystallisirende Doppelsalze lassen sich nicht direct, wahrscheinlich aber in indirecter Weise darstellen. Borsäure greift das Rhodiumsesquioxydul nicht an, und aus den Lösungen des letzteren fällt bors. Natron Sesquioxydulhydrat, welchem einige Procente des Fällungsmittels sehr fest anhaften (wenn Rhodium und Iridium gleichzeitig in Lösung vorkommen, schlägt Borax aus derselben das Rhodium schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit, das Iridium aber erst nach anhaltendem Erhitzen als blaues Oxyd nieder; doch steht diese Methode der Trennung beider Metalle der durch Ausziehen der gemengten Rhodium- und Iridiumdoppelsalze durch verdünnte Salmiaklösung nach). Bei der Behandlung des Rhodiumsesquioxyduls mit ziemlich concentrirter wässeriger Phosphorsäure wird das erstere ohne Veränderung der Farbe zu einem unlöslichen basischen Salze, welchem Claus die Formel $2(Rh_2O_3, PO_5) + 2Rh_2O_3, PO_5 + 32HO$ bei-

legt, und nur wenig löst sich unter gelber Färbung zu einer Flüssigkeit, aus welcher nach dem Concentriren zu Syrupdicke sich auf Zusatz von starkem Weingeist ein saures Salz ausscheidet, das bei 100° getrocknet die Zusammensetzung Rh_2O_3, 2 PO_5, 6 HO ergab; dreibasisches phosphors. Natron fällt, gleich dem Borax, die Rhodiumsesquichlorürlösung nach einiger Zeit, rasch beim Erhitzen, und der Niederschlag besteht gröfstentheils aus gelbem Sesquioxydul, enthält aber auch, aufser anhängendem phosphors. Natron, etwas Phosphorsäure. Essigsäure löst nur das frisch gefällte, noch feuchte Sesquioxydul mit gelber Färbung; die Lösung trocknet im Wasserbad zu einer durchsichtigen orangefarbenen spröden amorphen, nicht zerfliefslichen, in Wasser und in Alkohol leichtlöslichen Masse ein, deren Metallgehalt der Formel Rh_2O_3, 3 $C_4H_3O_3$ + 5 HO entsprach.

Osmium u. Verbindungen desselben.

J. W. Mallet (1) vermuthet, osmige Säure OsO_3, wenn auch zusammen mit Osmiumsäure, im freien Zustande erhalten zu haben. Als zu der aus Platinrückständen und dem dreifachen Gewichte Salpeter zusammengeschmolzenen Masse in einem Destillirkolben Schwefelsäurehydrat allmälig zugefügt wurde, ging bei der eintretenden Erhitzung zuerst eine Substanz über, welche sich in der abgekühlten Destillationsröhre zu gelben Tropfen verdichtete, die langsam zu einer ungebleichtem Bienenwachs ähnlich aussehenden Masse erstarrten; später ging farblose Osmiumsäure über. In der gelben Masse vermuthet Mallet ein Gemische von Osmiumsäure und osmiger Säure; diese Masse schien leichter schmelzbar und flüchtiger zu sein als reine Osmiumsäure, etwas anders (die Augen heftigst angreifend) zu riechen als Osmiumsäure; sie ertheilte dem Wasser, in welchem sie geschmolzen wurde, gelbe Färbung

(1) Sill. Am. J. [2] XXIX, 49; Phil. Mag. [4] XIX, 298; im Ausz. Chem. News I, 206; Rép. chim. pure II, 209.

Osmium u. Verbindungen desselben.

und diese Flüssigkeit färbte sich dann auf Zusatz von Aetzkali dunkelbraunroth; in ein Glasrohr eingeschmolzen färbte sich die Masse in Zeit von 24 Stunden schwarz, wie Mallet darlegt wohl in Folge der Zersetzung der osmigen Säure zu Osmiumsäure und einer niedrigeren Oxydationsstufe des Osmiums. Wir müssen bezüglich der weiteren Erörterungen Mallet's auf die Abhandlung verweisen, wie auch bezüglich seiner eingehenden Betrachtungen darüber, daſs das Osmium bei einer natürlichen Classification der Elemente von den eigentlichen Platinmetallen weg- und neben das Arsen zu stellen sei.

W. Eichler (1) hat Beiträge zur Kenntniſs einiger Osmiumverbindungen veröffentlicht. — Werden Platinrückstände oder Osmium-Iridium nach der Methode von Claus mit Salpeter und Aetzkali aufgeschlossen, die Lösung der Schmelze nach Abscheidung des Rutheniums mit Schwefelsäure destillirt, und das rectificirte Destillat mit überschüssigem Kali und Alkohol versetzt, so scheidet sich zwar anfangs osmigs. Kali KO, OsO_3 aus, aber bei der Einwirkung directen Sonnenlichtes auf die Flüssigkeit entsteht nach einiger Zeit ein ruſsschwarzer Niederschlag von kalihaltigem Osmiumoxyd, der an kalte verdünnte Salpetersäure nur einen Theil des in ihm enthaltenen Alkali's abgiebt und welcher bei 100° getrocknet die Zusammensetzung KO, 3 OsO_2 ergab. — Dieses Osmiumoxyd-Kali löst sich in kalter Salzsäure zu dunkelvioletter Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Chlorkalium kein Doppelchlorid ausscheidet und sich von der hell-grünlichgelben Lösung des grünlichbraunschwarzen octaëdrischen Doppelchlorids ganz verschieden verhält; Aetzkali giebt auch in verdünnter Lösung sogleich einen schwarzen, bei groſser Verdünnung blauvioletten Niederschlag von Osmiumoxyd;

(1) Bull. de la soc. impér. des naturalistes de Moscou, année 1859, Nr. I, 152.

Osmium u. Verbindungen desselben.

Ammoniak verhält sich in geringer Menge zugesetzt wie Kali, während bei raschem Zusatz von viel Ammoniak nur wenig Osmiumoxyd gefällt wird und das meiste in der rothvioletten Flüssigkeit gelöst bleibt, die beim Erhitzen nur noch wenig Oxyd ausscheidet und mehr orangeroth wird; phosphors. Natron fällt das Oxyd als schwarzes Pulver; salpeters. Silberoxyd giebt einen grauschwarzen Niederschlag, aus welchem Ammoniak das Chlorsilber unter Ausscheidung von schwarzem Osmiumoxyd löst; salpeters. Quecksilberoxydul giebt einen grünlichgrauen, essigs. Bleioxyd einen grauschwarzen Niederschlag; Jodkalium färbt die violette Lösung satt-orange; beim Erhitzen mit viel Wasser wird sie ähnlich der Rutheniumlösung durch Ausscheidung von Oxyd geschwärzt. Eichler ist der Ansicht, daſs in der violetten Lösung des Kaliumosmiumchlorids die Bestandtheile viel lockerer gebunden seien, als in der hellgelben Lösung des grünlich-braunschwarzen octaëdrischen Doppelchlorids, deren Reactionen Claus (1) untersuchte. Wird die Lösung des Osmiumoxyd-Kali's in Salzsäure unter Zusatz von etwas Chlorkalium bis zur Verflüchtigung der meisten Salzsäure abgedampft und dann mit Alkohol übergossen, so bleibt im Rückstande Osmiumoxyd und octaëdrisches Doppelchlorid; die davon abfiltrirte rothviolette Lösung zeigt im Wesentlichen die Reactionen der eben besprochenen dunkelvioletten Flüssigkeit (Eichler beschreibt einige Verschiedenheiten), und scheidet bei längerem Stehen Krystallflitter des octaëdrischen Doppelchlorids aus. Wird dagegen die Lösung des Osmiumoxyd-Kali's in Salzsäure zur Trockne eingedampft und darauf noch etwas weiter erhitzt, so bleibt ein schwarzer Rückstand, der mit Wasser unter Entwickelung von Osmiumsäuregeruch und Hinterlassung von Osmiumoxyd eine dunkelgrüne Lösung giebt, welche

(1) Beiträge zur Chemie der Platinmetalle 27 f.; Jahresber. f. 1855, 428.

Osmium u. Verbindungen desselben.

sich im Allgemeinen (Eichler macht wieder auf einige Verschiedenheiten aufmerksam, namentlich dafs Ammoniak in der Wärme und essigs. Bleioxyd braune Niederschläge gaben) wie die Lösung des octaëdrischen Doppelchlorids verhält (die dunkelgrüne Farbe der Lösung liefs darin Osmiumchlorür vermuthen, wurde jedoch durch eingeleitetes Chlorgas nicht verändert); sich selbst überlassen wurde die Flüssigkeit allmälig zu blafs-grünlichgelber Lösung des octaëdrischen Doppelchlorids. Zu letzterer Lösung wandelte sich auch, unter Entwickelung von Osmiumsäure und Abscheidung von Osmiumoxyd, die violette Lösung des Osmiumoxyd-Kali's in Salzsäure bei längerem Aussetzen an die Luft um. Eichler nimmt an, dafs es eine losere Verbindung von Osmiumchlorid und Chlorkalium giebt (diese entstehe auch zunächst bei Zusatz von Chlorkalium zu wässeriger Osmiumchloridlösung), die in Wasser mit violetter Farbe, auch in Alkohol löslich und leicht zersetzbar ist, und eine innigere (durch Eindampfen dieser Flüssigkeit, dann auch durch Ueberleiten von Chlor über ein Gemenge von metallischem Osmium und Chlorkalium in der Hitze zu erhaltende) Verbindung, die in Wasser mit grünlichgelber Farbe löslich, in Alkohol unlöslich und weniger leicht zersetzbar ist. — Die ammoniakalische Lösung des octaëdrischen Kaliumosmiumchlorids giebt mit salpeters. Silberoxyd oder ammoniakalischer Chlorsilberlösung einen rothen Niederschlag, welche Verbindung auch bei Einwirkung von Ammoniak auf den aus der Lösung des Doppelchlorids durch salpeters. Silberoxyd gefällten dunkelgrünen Niederschlag entsteht; diese rothe Verbindung ergab, bei 60° getrocknet, die Zusammensetzung $AgCl, OsCl_2 + NH_3$. Aehnliche Verbindungen, in welchen statt Silber ein anderes Metall enthalten ist, lassen sich durch Versetzen der Lösung von Kaliumosmiumchlorid mit einem Salz des betreffenden Metalls und Ammoniak erhalten.

Osmium u. Verbindungen derselben.

Gibbs (1) hat vorläufige Mittheilungen über einige Osmiumverbindungen gemacht, mit deren genauerer Untersuchung er noch beschäftigt ist. Analoge Verbindungen, wie die bei Zusatz von osmigs. Kali zu Chlorammoniumlösung entstehende (2), bilden sich auch bei dem Zusatz von osmigs. Kali zu salzs. Narcotin, salzs. Cinchonin und anderen salzs. Salzen von Alkaloïden; die osmiumhaltigen Basen in diesen Verbindungen zersetzen sich sehr leicht unter Freiwerden von Osmiumsäure, sie sind in Gegenwart von überschüssiger Salzsäure etwas beständiger und bilden mit Goldchlorid und mit Platinchlorid krystallinische Doppelsalze. Gibbs theilt noch einzelne Beobachtungen mit über das Verhalten des osmigs. Kali's zu Palladdiaminchlorür ($2\,NH_3$, PdCl), zu den Salzen der ammoniakalischen Kobaltbasen und zu Ammoniak; wir werden, wenn die zu erwartende ausführlichere Abhandlung veröffentlicht ist, über die Resultate berichten, ebenso wie über die auf eine von Gibbs angekündigte neue Klasse von salpetrigs. Doppelsalzen der Platinmetalle bezüglichen (Gibbs erwähnt eines unlöslichen weifsen Iridiumsalzes Ir_2O_3, $2\,NO_3 + 3(KO, NO_3)$, und dafs die entsprechenden Verbindungen der anderen Platinmetalle alle löslich seien, die Rutheniumverbindung auch in Alkohol und Aether löslich und mit Schwefelammonium eine prächtig rothe Lösung gebe, welche Reaction für das Ruthenium characteristisch und für die Erkennung desselben die empfindlichste sei).

(1) Sill. Am. J. [2] XXIX, 427. — (2) Jahresber. f. 1858, 214.

Organische Chemie.

Allgemeines. Bildung organischer Verbindungen.

Berthelot, dessen zahl- und erfolgreiche Versuche, organische Verbindungen durch Synthese sich bilden zu lassen, in den vorhergehenden Jahresberichten Besprechung fanden, hat die hierhergehörigen Thatsachen zusammengestellt und die allgemeinen Methoden, nach welchen die verschiedenen Synthesen sich ermöglichen lassen, dargelegt (1).

Constitution u. Classification der organischen Verbindungen.

Auf einen Bericht von G. C. Foster (2) über die neueren Fortschritte und den jetzigen Stand der theoretischen Betrachtung organischer Verbindungen können wir hier nur hinweisen, auch der Darlegung der Ansichten J. G. Macvicar's (3) über die Structur der organischen Molecule hier nur erwähnen.

Kolbe (4) hat seine Ansichten über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen

(1) Chimie organique fondée sur la synthèse; Paris 1860. Eine Abhandlung von Berthelot über die Synthese in der organischen Chemie in d. Leçons de chimie professées en 1860 à la soc. chimique de Paris, p. 141. — (2) Rep. 29. Br. Assoc., Reports 1. — (3) Daselbst, Notices and Abstracts, 72. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 293; im Ausz. Rép. chim. pure II, 349; Phil. Mag. [4] XX, 45.

Constitution u. Classification der organischen Verbindungen.

Verbindungen, als die wissenschaftliche Grundlage zu einer naturgemäſsen Classification der organischen chemischen Körper, ausführlich dargelegt; wir müssen uns hier auf die Hervorhebung der Grundgedanken und der diese erläuternden Definitionen beschränken, bezüglich der zahlreichen Beispiele, welche Kolbe giebt, und der Amplificationen jener Grundgedanken auf die Abhandlung verweisen. Kolbe spricht sich noch dagegen aus, daſs die organischen Verbindungen allgemein auf die Typen Wasserstoff, Wasser und Ammoniak zurückzuführen seien, wie auch gegen die in neuerer Zeit versuchte Annahme gemischter Typen. Doch bekennt er sich factisch als Anhänger der Typentheorie, indem er die organischen Körper allgemein als Abkömmlinge unorganischer Verbindungen und aus diesen, zum Theil direct, durch einfache Substitutionsprocesse entstanden betrachtet. Kolbe hebt namentlich die unter wesentlicher Mitwirkung der Kohlensäure vor sich gehende Bildung der verschiedenen in den Pflanzen vorkommenden organischen Substanzen hervor; er erinnert an Liebig's Darlegungen (1), wie eine Reihe solcher organischer Substanzen und von ihnen sich ableitender Körper durch Vertretung von Sauerstoff in der Kohlensäure oder einem Multiplum ihrer Formel durch Wasserstoff abgeleitet werden könne; er erinnert weiter an die von ihm selbst früher (2) dargelegte Betrachtungsweise, wie Säuren, Aldehyde und Acetone von der Kohlensäure, durch Substitution von Wasserstoff und Radicalen an die Stelle von Sauerstoff in der Kohlensäure, abzuleiten seien, und sieht diese Betrachtungsweise, daſs z. B. die Essigsäure, die Propionsäure u. s. w.

(1) Ann. Ch. Pharm. LVIII, 335 ff. (1846). — (2) Handwörterb. d. Chemie VI, 807 (1855) und Jahresber. f. 1857, 269. Vgl. Gerhardt u. Chancel's Formulirung einiger Verbindungen im Jahresber. f. 1852, 438 und Piria's Ansichten im Jahresber. f. 1856, 430, wo auch an die früher von Mitscherlich über die Constitution der Benzoësäure und einiger von ihr sich ableitender Verbindungen aufgestellten erinnert wurde.

Constitution u. Classification der organischen Verbindungen.

Kohlensäure seien, welche für 1 At. Sauerstoff 1 At. Methyl, Aethyl u. s. w. enthalte, durch Wanklyn's (1) Entdeckung der Bildung der Propionsäure bei Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumäthyl bestätigt. Er legt jetzt ausführlich dar, wie er einbasische Säuren, Acetone, Aldehyde, Alkohole und zugehörende Kohlenwasserstoffe als Kohlensäure $[C_2O_2]O_2$ betrachtet, in welcher Sauerstoff durch Wasserstoff oder Alkoholradicale vertreten ist (2). Die fetten, aromatischen und verwandten einbasischen Säuren sind nach ihm Derivate der Kohlensäure, entstanden (die s. g. wasserfreien Säuren) durch Eintritt von Wasserstoff

(1) Jahresber. f. 1858, 378. Kolbe theilt das Resultat von Versuchen mit, die er selbst mit Frankland vor dem Bekanntwerden der Entdeckung Wanklyn's über die Synthese der Propionsäure aus Kohlensäure und einer Aethylverbindung ausgeführt hatte. Wird in einem Frankland'schen Digestor ein Gemenge von fein granulirtem Zink und trockenem pulverigem kohlens. Kali mit einer Mischung von Jodäthyl und Aether 18 Stunden lang auf 140 bis 170° erhitzt, so bildet sich, wie gewöhnlich, eine reichliche Menge Zinkäthyl; der nach dem Abdestilliren desselben bleibende Rückstand, mit Wasser übergossen (welches viel Aethylwasserstoff entbindet) und mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, liefert ein Destillat, welches neben Jodwasserstoff Propionsäure enthält. Feste, mit kohlens. Kali gemengte Kohlensäure wird durch Zinkäthyl nicht verändert; auch bei dem Erhitzen von carbamins. Ammoniak mit Aethylzink wird keine Spur Propionsäure oder Propionamid gebildet. — (2) In der zweibasischen Kohlensäure erkennt Kolbe das Radical C_2O_2 an und giebt der wasserfreien Kohlensäure die Formel $[C_2O_2]O_2$; er betrachtet es als evident, daſs die Sättigungscapacität (Basicität) der Sauerstoffsäuren abhängig sei von der Anzahl der Sauerstoffatome, welche (für den s. g. wasserfreien Zustand der Säuren) auſserhalb der betreffenden Radicale stehen. Vgl., im Gegensatz zu dieser Betrachtung, die von Kekulé (in seiner Abhandl. über die Bromsubstitutionsproducte der Bernsteinsäure, vgl. bei org. Säuren), welcher zu dem Resultat kommt, die Basicität einer Säure sei unabhängig von der Atomigkeit ihres Radicals und von der Atomigkeit der Säure, sie sei unabhängig von der Gesammtzahl der typischen Wasserstoffatome, aber abhängig von der Anzahl der im Radical enthaltenen Sauerstoffatome; Kekulé hat hier auch die Classification organischer Verbindungen, für welche er die leitenden Ideen schon früher (vgl. Jahresber. f. 1858, 228) mitgetheilt hatte, in etwas erweiterter Form dargelegt.

oder von einem Alkoholradical an die Stelle eines ihrer beiden extraradicalen Sauerstoffatome, und andere einbasische Säuren leiten sich von den so eben derivirten in der Art ab, dafs in den substituirenden Alkoholradicalen in den letzteren wiederum Substitutionen möglich sind; Acetone sind diejenigen Derivate der Kohlensäure, welche beide extraradicale Sauerstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt enthalten; Aldehyde sind die Derivate der Kohlensäure, welche eins der beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch ein Alkoholradical, das andere durch Wasserstoff substituirt enthalten; Alkohole sind die mit 1 At. Hydratwasser verbundenen Derivate der Kohlensäure, welche 3 Sauerstoffatome derselben, das eine durch ein dem Wasserstoff analoges zusammengesetztes Radical und die beiden anderen durch zwei Wasserstoffatome ersetzt enthalten (nur in dem Methylalkohol seien 3 Wasserstoffatome als Substitute jener 3 Sauerstoffatome enthalten); die zugehörigen Kohlenwasserstoffe endlich enthalten allen Sauerstoff der Kohlensäure durch positive Radicale ersetzt, in dem Sumpfgas durch 4 At. Wasserstoff, bei den übrigen durch je 1 At. eines Alkoholradicals und je 3 At. Wasserstoff. — Andere Kohlenwasserstoffe, namentlich die dem Aethylen analogen welche Kolbe als zweiatomige Radicale anerkennt, leitet er von dem Kohlenoxyd C_2O_2 ab, aus welchem man sie sich dadurch entstanden denken könne, dafs für das eine Sauerstoffatom Wasserstoff, für das andere ein zusammengesetztes Radical (Methyl o. a.) eingetreten sei (nur für das Methylen wären 2 Wasserstoffatome als Substitute der 2 Sauerstoffatome anzunehmen); noch andere Kohlenwasserstoffe, deren Existenz mindestens in gewissen complicirteren Verbindungen anzunehmen sei, seien von einem hypothetischen Kohlenoxyd C_2O, wiederum durch Substitution von Alkoholradicalen an die Stelle des Sauerstoffs, abzuleiten. — Zur Derivirung mehrbasischer Säuren von der Kohlensäure statuirt Kolbe auch die Existenz von multiplen Typen; so derivirt er die (wasserfreien) Säuren

Constitution u. Classification der organischen Verbindungen.

Constitution u. Classification der organischen Verbindungen.

aus der Reihe der Bernsteinsäure von 2 At. Kohlensäure $\left(\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right)O_4$, indem er 2 extraradicale Sauerstoffatome durch einen zweiatomigen Kohlenwasserstoff C_nH_n ersetzt denkt, und andere zweibasische Säuren in analoger Weise oder auch als Substitutionsproducte einer Säure der Bernsteinsäurereihe; so leitet er ferner die Aconitsäure (im wasserfrei gedachten Zustand, $C_{12}H_3O_9$) oder die Citronsäure (ebenso, $C_{12}H_5O_{11}$) von 3 At. Kohlensäure $\left(\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right)O_6$ ab, indem er 3 extraradicale Sauerstoffatome durch ein dreiatomiges Radical (den Kohlenwasserstoff C_6H_3 oder das sauerstoffhaltige Radical $C_6H_5O_2$) ersetzt denkt. — Kolbe wendet sich dann zu der Betrachtung der von den unorganischen Schwefelverbindungen derivirenden organischen Körper. Die — zuerst wohl von Mitscherlich durch Betrachtung der Benzoësäure (Benzinkohlensäure) und der Sulfophenylsäure (Benzinschwefelsäure) als analoger Verbindungen angeregte, dann von Gerhardt und Chancel (1) durchgeführte — Ansicht, daſs von der Schwefelsäure in ganz ähnlicher Weise Verbindungen deriviren wie von der Kohlensäure, erstere S_2O_4 da wo letztere C_2O_2 enthaltend, ist von Kolbe in zahlreichen Beispielen dargelegt und erweitert worden. Er deutet dann auf die von der schwefligen Säure abzuleitenden organischen Substanzen, und bespricht zuletzt die von den unorganischen Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe abzuleitenden organischen Verbindungen. Für die Derivirung dieser Verbindungen statuirt er als Ausgangspunkte NO_3, PO_3.... (oder NH_3, PH_3....) und NO_5, PO_5....; bezüglich der Einzelnheiten seiner Erörterungen müssen wir auch hier auf die Abhandlung verweisen.

(1) Jahresber. f. 1852, 433.

Constitution u. Classification der organischen Verbindungen.

A. Wurtz (1) hat hervorgehoben, dafs Kolbe's Ausspruch, die organischen Verbindungen deriviren von unorganischen durch Substitution, ganz den Ansichten der neueren Typentheorie entspricht. Er erörtert weiter, dafs die zur Bezeichnung der drei gewöhnlichsten Typen — Wasserstoff, Wasser und Ammoniak — gewählten unorganischen Substanzen drei Condensationszustände der Materie ausdrücken, $\frac{H}{H}$ den einfachst-, $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2$ entsprechend $\frac{HH}{HH}$ den zweifach-, $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ entsprechend $\begin{matrix}HH\\HH\\HH\end{matrix}$ den dreifach-condensirten Zustand, und dafs die Wahl dieser Substanzen insofern eine willkürliche ist, als man auch andere unorganische Substanzen, welche diesen Typen angehören, — doch weniger zweckmäfsig — zur Bezeichnung derselben hätte wählen können. Für den Typus Wasser (den Typus Ammoniak erkennt Kolbe an) hebt Wurtz hervor, dafs bei der Bildung organischer Verbindungen in den Pflanzen das Wasser ebenso unentbehrlich ist als die Kohlensäure, dafs zu dem Wasser eine grofse Zahl Verbindungen in unverkennbar natürlichem, direct nachweisbarem Zusammenhang stehen, während natürliche Beziehungen der Alkohole z. B. zu der Kohlensäure keineswegs hervortreten, und dafs aufserdem der Beweis, dafs die Bildung der Propionsäure bei Einwirkung von Natriumäthyl auf Kohlensäure auf einer Substitution von Sauerstoff in der letzteren, so wie sie Kolbe annimmt, beruht, nicht geführt sei. Wurtz erinnert, dafs in gewisser Beziehung die Typen Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ und Kohlensäure $(CO_2)''\}O_2$ zusammenfallen, dafs aber die Derivirung vieler Verbindungen von der Formel des Wassers entschiedene Vortheile biete; letztlich auch noch, dafs Kolbe selbst die Idee der mul-

(1) Rép. chim. pure II, 354.

Constitution u. Classification der organischen Verbindungen.

tiplen Typen anerkennt und seine Betrachtungsweise überhaupt mehr in der Form als in den Grundgedanken von Gerhardt's Typenlehre abweicht.

J. Schiel (1) hat die Skizze einer Classification organischer Substanzen nach Reihen gegeben. Er erinnert daran, dafs er das erste Beispiel einer homologen Reihe kennen gelehrt (2). Das Princip der Reihenbildung, welches er befolgt, besteht darin, in einer Reihe $G_{\alpha}H_{\beta}\Theta$, $G_{\alpha}H_{\beta}\Theta_2$, $G_{\alpha}H_{\beta}\Theta_3$.... zuerst $\alpha = n$ und $\beta = 2n + 2$ zu setzen und dann diesen Werth von β um 2, 4, 6.... abnehmen zu lassen, wo sämmtliche für die Classification nöthigen Reihen und allgemeinen Ausdrücke homologer Reihen sich ergeben. Wir müssen bezüglich der Einzelnheiten auf die Abhandlung verweisen und bemerken nur noch, dafs Schiel Reihen, deren Glieder um mGH von einander unterschieden sind, *hemiloge* Reihen nennt, und diese Reihen für die Vergleichung der physikalischen Eigenschaften der Körper als nützlich betrachtet. — Einer Publication von Laveine (3) über die Classification der organischen Radicale, wie diese alle von Kohlenwasserstoffen G_nH_{2+2} durch Verminderung der Zahl der darin enthaltenen Wasserstoffatome und Substitution von Θ an die Stelle von H_2 oder auch von N an die Stelle von H_3 abzuleiten, können wir hier nur erwähnen.

Cyanverbindungen. Cyanbildung.

Nach einer vorläufigen Angabe von Margueritte und Sourdeval (4) bildet sich beim Hinüberleiten von

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 414 und in abgeänderter Darstellung Ann. Ch. Pharm. CXVI, 107. — (2) Ann. Ch. Pharm. XLIII, 107. Vgl. Jahresber. f. 1859, 266. — (3) Bull. soc. chim., séance du 13 Mars 1860. — (4) Compt. rend. L, 1100; Rép. chim. appliquée II, 170; J. pr. Chem. LXXXI, 192; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 576; Chem. Centr. 1860, 719; Dingl. pol. J. CLVII, 73. Ueber die Technik des Verfahrens vgl. Dingl. pol. J. CLVII, 316, aus Cosmos XVI, 642.

atmosphärischer Luft über ein glühendes Gemenge von Baryt und Kohle sehr leicht Cyanbaryum. Dieses letztere zersetzt sich bei etwa 300° in einem Strom von Wasserdampf, indem die ganze Menge des Stickstoffs als Ammoniak entwickelt wird. Margueritte und Sourdeval knüpfen an dieses Verhalten die Hoffnung, daſs die chemische Industrie in dem Baryt das Agens finden werde, um den Stickstoff behufs der technischen Gewinnung verschiedener seiner Verbindungen — Berlinerblau, Ammoniak (1), Salpeter u. s. w. — zu fixiren.

Cyankalium.

Langlois (2) hat die schon von Liebig (3) beobachteten, bei Einwirkung von Jod auf eine concentrirte Lösung von Cyankalium entstehenden Krystalle näher untersucht. Trägt man 2 Aeq. Jod in 1 Aeq. Cyankalium (welches in dem doppelten Gewicht Wasser gelöst ist) ein, so verschwindet ersteres sogleich und es bilden sich unter Freiwerden von Wärme farblose lange prismatische Nadeln, welche so leicht zersetzbar sind, daſs sie an Wasser, Jodkalium und an Aether Jodcyan abgeben; an der Luft verlieren sie neben Jodcyan auch Wasser und verwandeln sich in Würfel von Jodkalium. Sie schmelzen im Hydratzustande bei 90° unter Verflüchtigung von Jodcyan, über 130° entwickelt sich auch Jod und es bleibt ein Gemenge von Jodkalium mit einer schwarzen, dem Paracyan ähnlichen Substanz. Die Krystalle lösen sich in Wasser, starkem Alkohol und Aether von 60° Baumé. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung an der Luft bilden sich neue, an Jodcyan reichere und dickere Krystalle von con-

(1) Ein auf Obiges sich gründendes Verfahren zur Fabrikation von Ammoniak mittelst des Stickstoffs der Luft wurde in England für W. Clark patentirt (aus d. Repert. of Patent-Inventions, Januar 1861, 67 in Dingl. pol. J. CLIX, 372). — (2) Ann. ch. phys. [3] LX, 220; im Ausz. Compt. rend. LI, 29; Instit. 1860, 227; Rép. chim. pure II, 292; Ann. Ch. Pharm. CXVI, 288; J. pr. Chem. LXXX, 501; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 580; Chem. Centr. 1860, 784. — (3) L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., IV, 501.

stanter Zusammensetzung, neben einer wässerigen Lösung von Jodkalium. Diese entwickeln Jodcyan bei 95°, und schmelzen dann zwischen 120 und 130° unter gleichen Erscheinungen wie die aus Wasser krystallisirte Verbindung. Sie haben die Formel KJ, 4CyJ + 8HO. Die wässerige Lösung bläut Stärkmehl, nach Zusatz von etwas schwefliger Säure, sie wird durch salpeters. Silber gelblich, durch Bleisalze gelb, durch Quecksilberchlorid roth und durch ammoniakalisches salpeters. Silber schwarz gefällt.

Cyanzink. Ch. Oppermann (1) empfiehlt zur Darstellung des Cyanzinks für medicinische Zwecke Blausäuredampf in eine Auflösung von Zinkvitriol zu leiten, welche mit (1 Aeq.) essigs. Natron vermischt und mit Essigsäure schwach angesäuert ist. Der ausgewaschene Niederschlag ist rein und eisenfrei, selbst bei Anwendung von nicht vorher gereinigtem Zinkvitriol.

Cyaneisen-Verbindungen. O. B. Kühn (2) beschreibt das Verhalten von Berlinerblau und rothem Blutlaugensalz zu Cyankalium, von verschiedenen schweren Metalloxyden und Alkalien zu gelbem und rothem Blutlaugensalz und von Cyankalium zu verschiedenen Schwefelmetallen. In einer weiteren Abhandlung (3) bespricht er die von Williamson aus dem Blausäurerückstand durch Einwirkung von Salpetersäure erhaltenen Verbindungen bezüglich ihrer Zusammensetzung, sodann das Verhalten von Quecksilberchlorid, Kupfersalzen und Silberoxyd zu Berlinerblau, und endlich das Verhalten der Niederschläge, welche gelbes oder rothes Blutlaugensalz in Silber-, Kobalt- oder Palladiumsalzen erzeugen. Die Angaben Kühn's gestatten keinen Auszug. Vgl. auch Jahresber. f. 1853, 405 und f. 1858, 234.

Cyanplatin-Verbindungen. E. A. Hadow (4) hat einige nicht unwichtige Beobachtungen über die Zusammensetzung der Platincyan-

(1) J. pharm. [3] XXXVIII, 321. — (2) Arch. Pharm. [2] CI, 129. — (3) Daselbst, CII, 129. — (4) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 106; im Ausz. Chem. News II, 188; Rép. chim. pure II, 220.

Cyanplatin-Verbindungen.

verbindungen veröffentlicht. Die dem Gmelin'schen Kaliumplatincyanür entsprechend zusammengesetzten, von Hadow als *Platinocyanüre* unterschiedenen Verbindungen von der Formel MCy, PtCy oder $MPtCy_2$ sind durch ihre Beständigkeit ausgezeichnet, sofern sie weder an kochende Salzsäure, noch an Salpetersäure oder Königswasser Platin abgeben und durch Digestion mit Quecksilberoxyd nicht zersetzt werden. Zu ihrer Darstellung findet Hadow es in mehreren Fällen vortheilhaft, das Platinchlorür unmittelbar mit der entsprechenden Base unter Zusatz einer genügenden Menge von Blausäure in gelinder Wärme zu behandeln und die leicht sich bildende Verbindung von dem gelösten Chlormetall durch mehrmalige Krystallisation zu befreien. Bei der Darstellung des Platinocyanmagnesiums nach dem Verfahren von Quadrat (1), durch Verdampfen einer Lösung von schwefels. Magnesia und Platinocyankalium und Behandlung des Rückstandes mit schwachem Alkohol (statt mit einer Mischung von Alkohol und Aether) erhielt Hadow neben dem gewöhnlichen dunkelrothen Salz blafsrothe, im reflectirten Licht stahlblau glänzende Krystalle, welche sich bei der Analyse als ein Doppelsalz von der Formel $MgPtCy_2 + KPtCy_2 + 7HO$ auswiesen. Fünf Atome Wasser verliert das Salz bei 100°, die übrigen beiden Atome erst in einer höheren Temperatur. Beim Umkrystallisiren, selbst aus einer Lösung, welche überschüssiges Platincyanmagnesium enthält, zerfällt es leicht, indem nur das Kaliumsalz anschiefst. Durch Chlor, Brom oder Salpetersäure werden die Platinocyanüre in *Platinidcyanüre* verwandelt, welchen letzteren man die Formel $M_2Pt_2Cy_5$ zugeschrieben hat. Diese Salze theilen mit den Ferridcyanverbindungen die bleichende Wirkung bei Gegenwart von einem Alkali, auch scheiden sie Jod aus Jodkalium ab. Nimmt man die vorstehende Formel an, so

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 482.

Cyanplatin-Verbindungen.

bleibt es unerklärlich, da das Verhältnifs zwischen Platin und basischem Metall in den Platinocyanüren und den Platinidcyanüren dasselbe ist, woher das fünfte Cyanatom der letzteren stammt. Auch bildet sich bei der Reduction der Platinidcyanüre in Platinocyanüre bei Gegenwart von Kali kein Cyankalium. Hadow überzeugte sich durch die Analyse, dafs der einzige Unterschied in der Zusammensetzung der Platino- und der s. g. Platinidcyanüre darin besteht, dafs letztere aufserdem Chlor, Brom oder ein Oxyd des Stickstoffs enthalten, je nach der Natur des zu ihrer Darstellung verwendeten Körpers. Er fand, dafs die directe Bestimmung des Chlors keine zuverlässigen Resulate gebe, dafs aber eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung eines Platinocyanürs durch übermangans. Kali rasch unter Bildung des Salzes $PtCy_2KCl$ (des letzten Products der Einwirkung von Chlor auf Platinocyankalium und von Hadow *Perchloroplatinocyankalium* genannt) entfärbt werde. Auf 6 At. Platin nimmt das Platinocyankalium unter diesen Umständen 6 At. Chlor, das Chloroplatinocyankalium aber nur 5 At. Chlor auf, woraus Hadow die Formel $(KPtCy_2)_6Cl$ für letzteres Salz ableitet. Die oxydirende Wirkung desselben, ohne Bildung von Cyankalium, erklärt sich dann nach der Gleichung : $(KPtCy_2)_6Cl + KO = 6KPtCy_2 + KCl + O$. Im krystallisirten Zustand hat das Salz, welches Hadow *Chloroplatinocyankalium* nennt, die Formel $Pt_6K_6Cy_{12}, Cl + 3HO + 18HO$ (1). 18 At. Wasser (11,8 pC.) verliert es bei 100°; die 3 anderen Atome (1,98 pC.) erst bei 186°. Versetzt man die Lösung des Salzes mit einem Zinksalz, so zersetzt es sich in nieder-

(1) Vom Rath (Pogg. Ann. CX, 110) beschrieb die Krystallform (quadratische Combination $\infty P . \infty P \infty$; an den Enden sind die nadelförmigen Krystalle abgebrochen oder durch $0P$ begrenst) und die Farbenverhältnisse der bei dem Einleiten von Chlor in eine Lösung von Kaliumplatincyanür entstehenden (wahrscheinlich mit dem Chloroplatinocyankalium Hadow's identischen), sonst als Kaliumplatinsesquicyanür $2KCy + Pt_2Cy_3 + 5$ o. $6HO$ betrachteten Verbindung.

Cyanplatin-Verbindungen.

fallendes Platinocyanür und in Lösung bleibendes Perchloroplatinocyanür; vermischt man anderseits concentrirte Lösungen von Platinocyankalium und Perchloroplatinocyankalium, so scheiden sich sogleich die kupferfarbigen Krystalle von Chloroplatinocyankalium ab, woraus sich ergiebt, daſs letzteres ein Doppelsalz beider, von der Formel 5 $(KPtCy_2)$ + $KPtCy_2Cl$ ist. Nach Hadow ist es wahrscheinlich, daſs die durch Einwirkung von Brom oder von Salpetersäure auf Platinocyankalium entstehenden Salze analog zusammengesetzt sind; in der durch Salpetersäure gebildeten Verbindung sei Chlor oder Brom durch die Atomgruppe NO_6 ersetzt. Eine entsprechende Jodverbindung scheine nicht zu existiren, wohl aber Salze, in welchen SO_4 enthalten sei. Die Kaliumverbindung — das *Oxysulfoplatinocyankalium* — erhalte man leicht auf Zusatz von Bleihyperoxyd zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Platinocyankalium als moosartig verästelte kupferrothe Masse. — Als unterscheidende Reactionen der Platinocyanverbindungen und der Perchloroplatinocyanverbindungen hebt Hadow hervor, daſs erstere mit salpeters. Quecksilberoxydul einen reichlichen *smalteblauen* und mit Kupfersalzen einen *flockigen* blauen Niederschlag geben. Letztere werden dagegen durch salpeters. Quecksilberoxydul *weiſs* und durch Kupfersalze *fein pulverig* blau gefällt. Sie scheiden Jod aus Jodmetallen aus und bekleiden sich in einer concentrirten Lösung von Platinocyankalium sogleich mit kupferrothen Nadeln. Die s. g. Platinidcyanverbindungen zeigen beide Reactionen und sind im krystallisirten Zustande durch den dunkel-kupferrothen Glanz zu erkennen. Die Chlor- oder Bromverbindung wird am leichtesten erhalten, wenn man $^1/_6$ einer concentrirten Lösung von Platinocyankalium mit überschüssigem Chlor oder Brom behandelt und nach gelindem Erwärmen die übrigen $^5/_6$ des Platinocyankaliums zumischt; in kurzer Zeit schieſst das reine Salz an.

Cyanplatin-Verbindungen.

Auch C. A. Martius (1) hat Untersuchungen über die Cyanverbindungen des Platins und der das Platin begleitenden Metalle ausgeführt.

Zur Darstellung von Kaliumplatincyanür empfiehlt er, mit Wasser unter Zusatz einiger Stücke Aetzkali angerührten Platinsalmiak bei 100° in concentrirtem wässerigem Cyankalium zu lösen, die Lösung zu kochen bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, und das Filtrat der Krystallisation zu überlassen. Man erhält so 2 bis $2^1/_2$ Zoll lange und 1 Linie dicke Nadeln von reinem Salz. Durch den Zusatz von Kali wird die Bildung von Cyanammonium und die eines Kalium-Ammoniumdoppelsalzes vermieden. Das Kaliumplatincyanür verwandelt sich, in wässeriger Lösung längere Zeit mit chlors. oder chroms. Kali gekocht, in Cyanidsalz. Bleihyperoxyd wirkt ebenso, unter Bildung von kohlens. Kali und Bleioxyd. Brom und Jod wirken wie Chlor, indem zuerst Cyanidsalz, dann eine Verbindung des Cyanidsalzes mit einem Haloïdsalz entsteht. Die Platindoppelcyanüre besitzen eine grofse Neigung, unter sich Doppelsalze zu bilden, welche viel ausgezeichnetere Farben wie die einfachen Salze besitzen. So erhält man durch allmäligen Zusatz von Natriumsalz zu einer Lösung des Kaliumplatincyanürs Krystalle, welche vom Hellgelben ins tief Goldgelbe übergehen, und ebenso nimmt die Tiefe des gelben Tons bei dem Baryumplatincyanür mit der Menge des zugesetzten Kaliumsalzes zu. Das Maximum der Färbung (und damit auch eine Aenderung der Form) tritt bei der Vereinigung gleicher Aequivalente beider Salze ein. — *Kalium-Natrium-Platincyanür*, KCy, NaCy + 2PtCy + 6HO, durch Zersetzung von Kupferplatincyanür mit einer Lösung von kohlens. Natron-Kali erhalten, bildet oft 2 Linien dicke, dem monoklinometrischen System angehörende Krystalle

(1) Ueber die Cyanverbindungen der Platinmetalle, Inauguraldissertation, Göttingen 1860 (hier auch speciellere krystallographische Angaben); im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXVII, 357.

Cyanplatin-Verbindungen.

(sie zeigen ∞ P, (∞ P ∞) und (P ∞) in Combination), deren Körperfarbe lebhaft orange, die Oberflächenfarbe stahlblau, die Fluorescenz zeisiggrün ist. Beim Zusammenkrystallisiren äquivalenter Mengen Kalium- und Strontiumsalz bilden sich monoklinometrische Krystalle von gelber Körperfarbe mit blauem Flächenschiller. Kalium-Calcium-, Kalium-Baryum- und Ammonium-Calcium-Platincyanür sind tief gelbgefärbte prachtvolle Doppelsalze. Durch Zersetzung einer kochenden Lösung von Baryumplatincyanür mit schwefels. Cinchonin erhielt Martius in Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliche farblose nadelförmige Krystalle von *Cinchonin-Platincyanür*, deren Platingehalt (21,38 pC.) der Formel PtCy, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, Cy entspricht. — *Cadmium-Platincyanür*, CdCy, PtCy, bildet sich als krystallinischer Niederschlag beim Vermischen von Kaliumplatincyanür mit Cadmiumchlorid. Das Salz ist wasserfrei, trocken gelblich-weifs mit blauem Flächenschiller; beim Erhitzen verglimmt es zu einer Verbindung von Cadmium und Platin. Aus seiner Lösung in Ammoniak krystallisirt *Cadmium-Platincyanür-Ammoniak*, H_3PtNCy, CdCy + HO in grofsen weifsen, das Ammoniak nur schwer verlierenden Nadeln. — Vermischt man eine kochend gesättigte Lösung von Kaliumplatincyanür mit einer heifs gesättigten Lösung von salpeters. oder essigs. Bleioxyd, so scheidet sich erst beim Erkalten *Blei-Platincyanür*, PtCy, PbCy, als gelblich-weifses Krystallpulver aus, welches sich beim Erhitzen ähnlich wie die Cadmiumverbindung verhält. Die Lösung in erwärmter verdünnter Salpetersäure erstarrt beim Erkalten zu einem rothen Krystallbrei von *Blei-Platinsesquicyanid*, Pt_2Cy_3, 2PbCy + 5HO. Rein erhält man diese Verbindung, wenn man die heifs gemischten concentrirten Lösungen von Kaliumplatincyanür und essigs. Bleioxyd allmälig mit 1 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. versetzt und erkalten läfst. Es scheiden sich oft 2 Zoll lange Krystallnadeln ab, deren Körperfarbe hell mennigroth, die Oberflächenfarbe tief lasurblau ist. Das Salz wird bei 40°, unter Ver-

lust von 1 At. Wasser, zinnoberroth, bei 50 bis 60° kirschroth, bei stärkerem Erhitzen fleischroth und bei 200° fast ganz weifs und wasserfrei.

Cyaniridium-Verbindungen.

Wasserstoff-Iridiumsesquicyanür, Ir_2Cy_3, 3 HCy, erhielt Martius in kleinen wasserfreien Krystallkrusten durch Fällen von Baryumiridiumsesquicyanür mit Schwefelsäure, Ausziehen mit Aether und Verdampfen des letzteren. Die Verbindung reagirt, stark sauer, zersetzt kohlens. Salze, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether und schmeckt widerlich metallisch. Ueber 300° verliert sie die weifse Farbe, wird gelb bis dunkelgrün, unter Entwickelung von Blausäure. Die mit Salzsäure vermischte wässerige Lösung setzt beim Stehen grünes Iridiumsesquicyanür ab. — Das schon von Wöhler und Booth dargestellte *Kalium-Iridiumsesquicyanür*, Ir_2Cy_3, 3 KCy, erhält man leicht rein durch Zersetzung von Kupferiridiumsesquicyanür mit Kalilauge, oder aus der (unten erwähnten) Baryumverbindung. Das Salz ist wasserfrei, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser und schiefst aus letzterem in ziemlich grofsen wasserhellen prismatischen Krystallen, dem rhombischen System angehörigen Zwillingsbildungen, an. Es zersetzt sich selbst beim Glühen in einem Strom von Chlor oder Salzsäure nur theilweise. Die von Martius ausgeführte Analyse entspricht obiger, schon von Claus (1) aufgestellten Formel. — *Baryum-Iridiumsesquicyanür*, Ir_2Cy_3, 3 BaCy + 18 HO, erhält man durch Behandlung von platinhaltendem Iridcyankupfer mit Barytwasser (vgl. S. 204). Nach der Ausfällung des Barytüberschusses durch Kohlensäure setzt die Lösung zuerst Krystalle von Baryumplatincyanür und dann das Iridiumsalz ab. Es bildet oft 3 bis 4 Linien lange harte wasserhelle Krystalle des rhombischen Systems. An der Luft verwittert es zu einem weifsen, noch 6 At. Wasser

(1) Jahresber. f. 1855, 445.

enthaltenden Pulver. Es ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und durch Säuren kaum zersetzbar. Mit Kupfersalzen giebt die Lösung hellblaue, mit Quecksilberoxydul-, Eisenoxydul- und Zinkoxydsalzen weifse, mit Eisenoxydsalzen gelbe Niederschläge. Beim Vermischen der warmen Lösung mit salpeters. Bleioxyd scheidet sich das weifse Bleisalz krystallinisch aus.

Cyanrhodium-Verbindungen.

Das ebenfalls schon von Claus dargestellte und analysirte *Kalium-Rhodiumsesquicyanür*, Rh_2Cy_3, 3KCy, kann nach Martius auch durch Glühen von Rhodium mit Ferrocyankalium erhalten werden. Es unterscheidet sich von dem ihm sonst sehr ähnlichen Iridiumsalz dadurch, dafs seine Lösung, mit concentrirter Essigsäure gekocht, unter Entwickelung von Blausäure Rhodiumsesquicyanür, Rh_2Cy_3, als schön carminrothes Pulver absetzt. Aus einer Lösung, welche Rhodium- und Iridiumcyankalium enthält, läfst sich in dieser Weise alles Rhodium ausfällen. Das Rhodiumsesquicyanür ist in Cyankalium löslich und hinterläfst beim Glühen metallisches, von Säuren nur schwer angreifbares Rhodium.

Cyanosmium-Verbindungen.

Das von Claus ebenfalls schon untersuchte *Kaliumosmiumcyanür*, OsCy, 2KCy + 3HO, ist dem Ferrocyankalium analog zusammengesetzt und zeigt auch gleiche Krystallgestalt und dieselben Abnormitäten im optischen Verhalten. Man erhält es am einfachsten durch Behandlung von osmiums. Kali mit Cyankalium. Eine Lösung von (1 Th.) Osmiumsäure in so viel concentrirter Kalilauge, dafs sie eben noch alkalisch reagirt, wird mit ($1^1/_2$ Th.) Cyankalium versetzt, die dunkle Flüssigkeit vorsichtig zur Trockne verdampft und der Rückstand in einem bedeckten Porcellantiegel bei gelinder Hitze calcinirt. Die Auflösung der nicht geschmolzenen, weifs gewordenen Masse in wenig kochendem Wasser setzt nach dem Filtriren das Salz in ziemlich grofsen Krystallplatten ab, welche durch Umkrystallisiren zu reinigen sind. Metallisches Osmium wird von Cyankalium nicht angegriffen; bei schwachem Glühen

Cyanosmium-Verbindungen.

mit Ferrocyankalium wird es dagegen fast ganz gelöst. Das gebildete Osmiumsalz krystallisirt aber mit dem Blutlaugensalz in allen Verhältnissen zusammen und ist defshalb nicht davon zu trennen. Das in Alkohol und in Aether unlösliche *Kalium-Osmiumcyanür* krystallisirt aus Wasser als feines gelbes seideartiges Pulver oder in gelben, dem quadratischen System angehörenden Blättchen. Das wasserfreie Salz ist weifs, schmilzt bei Luftabschlufs in der Rothglühhitze unter Gasentwickelung und Ausscheidung von Osmium; an der Luft weiter erhitzt bildet sich Osmiumsäure. Mit concentrirter Salzsäure entsteht zuerst Wasserstoffosmiumcyanür (vgl. S. 235), dann unter Entwickelung von Blausäure Osmiumcyanür. Mit verdünnter Salpetersäure bildet sich unter heftiger Gasentwickelung eine Lösung, welche eine nicht weiter untersuchte Nitro-Osmiumcyanverbindung enthält. Beim Zusammenschmelzen mit Schwefel scheint sich eine Sulfoosmiumcyanverbindung zu erzeugen. Die Darstellung eines dem Ferridcyankalium entsprechenden Osmiumsalzes gelang Martius nicht. — Mit Eisenoxydulsalzen giebt das Kalium-Osmiumcyanür einen hellblauen, an der Luft bald dunkel werdenden Niederschlag ($OsCy, 2 KCy + 2 (FeO, SO_3) = OsCy, 2 FeCy + 2 (KO, SO_3)$). Behandelt man diesen Niederschlag mit Salpetersäure oder fällt man das Osmiumsalz mit einem Eisenoxydsalz, so entsteht eine prachtvoll violette, sich leicht absetzende, durch kochendes Wasser nicht zersetzbare Verbindung, welche wahrscheinlich Eisencyanid-Osmiumcyanür, $Fe_2Cy_3, 3 OsCy + x HO$, ist. Die Bildung dieses Niederschlags ist eine noch empfindlichere Reaction auf Eisensalze, als die mittelst Blutlaugensalz. Beim Trocknen schrumpft der Niederschlag zu einer spröden, dunkeltombackfarbenen Masse zusammen. Mit Kupferoxydsalzen giebt das Kaliumosmiumcyanür rothbraune, mit Silber-, Quecksilberoxydul- und Bleioxydsalzen weifse krystallinische, mit Zink- und Cadmiumsalzen weifse gelatinöse Niederschläge. — Behandelt man den violetten, durch Eisenchlorid in

Cyanosmium-Verbindungen.

Osmiumcyankalium erzeugten Niederschlag mit Barytwasser, so scheidet sich Eisenoxydhydrat ab und die mittelst Kohlensäure vom Barytüberschufs befreite tief gelbe Lösung liefert beim Verdampfen über Schwefelsäure kleine Krystalle von *Baryum-Osmiumcyanür*, OsCy, 2 BaCy + 6 HO. Sie sind durchsichtige, röthlichgelbe, luftbeständige rhombische Prismen mit der basischen Endfläche. Bei 50 bis 60° verliert das Salz alles Wasser; es ist leicht löslich in Wasser und wässerigem Weingeist. Aus einer Mischung von concentrirten kochenden Lösungen von 1 Th. Chlorbaryum mit 2 Th. Osmiumcyankalium scheidet sich *Baryum-Kalium-Osmiumcyanür*, 2 OsCy, 2 BaCy, 2 KCy + 6 HO, in hellgelben kleinen Krystallen, spitzen Rhomboëdern mit der Endfläche, aus; das Salz ist leicht löslich in kochendem, schwer löslich in kaltem Wasser und verwittert ebenfalls. — Während die Doppelcyanüre des Platins, Palladiums, Iridiums und Rhodiums mit concentrirter Salzsäure keine Wasserstoffsäuren geben, liefern die Osmium- (und Ruthenium-) Cyanüre damit, nach der Gleichung: OsCy + 2 KCy + 2 ClH = OsCy, 2 CyH + 2 KCl die Wasserstoffverbindung. Zur Darstellung des *Wasserstoffosmiumcyanürs*, OsCy, 2 CyH, vermischt man eine kalt gesättigte Lösung von Osmiumcyankalium mit dem gleichen Vol. rauchender Salzsäure, bringt die ausgeschiedene Säure auf ein (durch Salzsäure vom Eisen befreites) Filter und krystallisirt sie, nach dem Waschen mit concentrirter Salzsäure, aus Alkohol um, welcher mit Aether überschichtet ist. Sie bildet wasserhelle glänzende säulenförmige, dem hexagonalen System angehörende wasserfreie Krystalle, welche im trocknen Zustande luftbeständig sind, feucht sich aber zersetzen, unter Entwickelung von Blausäure und Rücklassung von Osmiumcyanür, OsCy. Die Säure ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol und durch wenig Aether ausfällbar; sie reagirt stark sauer, schmeckt sauer, metallisch adstringirend und zersetzt kohlens. Salze. Kocht man Osmiumcyankalium oder eins der anderen Osmiumdoppel-

Cyanosmium-Verbindungen.

cyanüre längere Zeit mit concentrirter Salzsäure, so entsteht unter Entwickelung von Blausäure ein dunkelvioletter Niederschlag von Osmiumcyanür, OsCy. Derselbe Niederschlag bildet sich (wie S. 235 erwähnt), wenn feuchtes Wasserstoffosmiumcyanür der Luft ausgesetzt wird.

Martius macht noch, in ähnlicher Weise wie Claus (1), auf das in den Cyanverbindungen am auffallendsten hervortretende Verwandtschaftsverhältniſs der Platinmetalle unter sich und mit den Eisenmetallen (Fe, Co, Ni) aufmerksam, wie sich dies auch durch das Vorkommen von gediegenem Eisen in den russischen Platinerzen, durch den Isomorphismus, durch ihre ähnlichen physikalischen Eigenschaften, durch die Aehnlichkeit der Chloride und Doppelchloride der beiden Metallgruppen und besonders durch das Verhältniſs ausspreche, in welchem die Atom- und spec. Gewichte derselben zu einander zu stehen scheinen. In der nachstehenden Gruppirung unterscheiden sich die Aequivalente der Palladiumgruppe durch eine Zunahme von nahezu 23, die der Platingruppe von nahezu 3 × 23 von den Aequivalenten der Eisenmetalle, und ebenso scheinen die spec. Gew. in dem Verhältniſs 8 : 8 + 4 : 8 + 3 × 4 zu stehen.

	Fe	Co	Ni	Pd	Rh	Ru	Pt	Ir	Os
Atomgew.	28	29,5	29,5	53	52	52	99	99	99,5
Spec. Gew.	7,8	8,5	8,8		11,5			21,5	

Nitroprussidnatrium.

A. Oppenheim (2) empfiehlt das Nitroprussidnatrium als empfindliches Reagens auf freie Alkalien oder alkalische Erden. Man leitet einige Blasen Schwefelwasserstoffgas durch die zu prüfende Flüssigkeit und setzt dann einige Tropfen einer Lösung von Nitroprussidnatrium zu. Eine Lösung von 1 Th. kohlens. Natron in 20000 Th. Wasser färbt sich noch so dunkel, daſs bei dreifacher Verdünnung

(1) Jahresber. f. 1855, 444. — (2) J. pr. Chem. LXXXI, 305; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 119; Chem. News III, 21.

Nitroprussidnatrium.

die Reaction noch wahrnehmbar ist; enthält die Lösung aber von vorn herein weniger als 1 Th. kohlens. Natron auf 40000 Th. Wasser, so tritt dieselbe nicht mehr deutlich auf. Die Grenze der deutlichen Reaction von Alkalien auf Lackmuspapier findet Oppenheim bei 1 Th. kohlens. Natron auf 15000 Th. Wasser. Lackmustinctur sei als Reagens auf Alkalien so empfindlich wie Nitroprussidnatrium; bei alkalischen Erden sei letzteres aber vorzuziehen, sofern damit 1 Th. kohlens. Kalk in 20000 Th. Wasser noch deutlich erkennbar sei. Basische Alkalisalze, wie phosphors., wolframs. und bors. Natron, zeigen ebenfalls die Reaction mit Nitroprussidnatrium. Versetzt man eine alkalische Lösung von Bleioxyd mit wenigen Tropfen Schwefelammonium, so zeigt das Filtrat noch mit Nitroprussidnatrium deutliche Färbung; in einer Lösung von kohlens. Zinkoxyd in kohlens. Ammoniak, in welcher nach Zusatz von Nitroprussidnatrium durch etwas Schwefelammonium Schwefelzink ausgefällt wird, färbt sich das Schwefelzink violett, bevor alles Zinkoxyd in Schwefelmetall verwandelt ist. — Alkalisch reagirende organische Basen, wie Nicotin, geben mit Schwefelwasserstoff und Nitroprussidnatrium ebenfalls eine violette Färbung; eine in der Kälte bereitete Lösung von Schwefelkohlenstoff oder Senföl färbt sich mit Nitroprussidnatrium tiefroth, nach dem Kochen aber violett.

Schwefelcyanammonium.

Nach E. Millon (1) entsteht beim Vermischen von Schwefelkohlenstoff mit überschüssigem Ammoniak und Weingeist nach der Gleichung : $C_2S_4 + 4 NH_3 = C_2NS_2, NH_4 + 2 NH_4S$ eine dem Gewicht des angewendeten Schwefelkohlenstoffs nahezu gleiche Menge von Schwefelcyanammonium. Zur Darstellung des letzteren Salzes empfiehlt er, eine Mischung von 1500 CC. wässerigem Ammoniak, 200 CC. Schwefelkohlenstoff und 1500 CC. Alkohol

(1) J. pharm. [3] XXXVIII, 401; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 64.

von 86 pC. nach 24stündigem Stehen bis auf $^1/_8$ abzudestilliren und den Retorteninhalt zur Krystallisation zu verdampfen. Nach einmaligem Umkrystallisiren ist das Salz rein. Der abdestillirte, viel Schwefelammonium enthaltende Alkohol kann zu einer zweiten und dritten Darstellung verwendet werden.

Selencyan-Verbindungen.

O. Kypke und J. Neger (1) haben einige Versuche mit den durch Einwirkung von Chlor auf Selencyankalium entstehenden Producten angestellt. Bei langsamem Einleiten von Chlor in eine ziemlich concentrirte Lösung von Selencyankalium (bereitet durch Auflösen von rothem, kalt gefälltem Selen in reinem Cyankalium) scheidet sich nach und nach, indem die Flüssigkeit sauer wird, eine reichliche Menge eines rothgelben, allmälig krystallinisch werdenden Pulvers aus, welches aus kleinen rothen Prismen mit schöner blauer Flächenfarbe besteht. Bei weiterer Einwirkung des Chlors auf die abzukühlende Lösung verwandelt sich die rothe Substanz unter starker Entwickelung von Gas (worunter Chlorcyan) in einen schwefelgelben Körper, welcher letztere durch überschüssiges Chlor völlig zersetzt wird, indem entweder Selen abgeschieden, oder in verdünnterer Lösung Alles zu einer grünlichen Flüssigkeit gelöst wird, welche beim Abdampfen Selen fallen läfst und Selenwasserstoff entwickelt. Die rothe Substanz wie die schwefelgelbe entstehen auch durch Einwirkung von Salpetersäure, Untersalpetersäure und selbst durch den Sauerstoff der Luft auf Selencyankalium. Beide zersetzen sich schon beim Abfiltriren und Auswaschen unter Abscheidung von Selen und unter Entwickelung eines widrigen Geruchs. Die rothe Substanz wird an feuchter Luft gelb; sie ist in Wasser und Salzsäure unter Zurücklassung von Selen löslich, mit Schwefelsäure entwickelt sie Blausäure, in überschüssiger concentrirter Salpe-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXV, 207; im Ausz. Rép. chim. pure III, 38.

Selencyan-Verbindungen.

tersäure ist sie völlig löslich. Aetznatron, Ammoniak und Cyankalium bilden damit Lösungen, welche verdünnt, angesäuert und mit Eisenchlorid versetzt, wie Selenblausäure, sich momentan bläulich-blutroth färben. Aus der Lösung in (wasserhaltigem) Aether krystallisirt die Substanz (am besten beim Verdunsten über Schwefelsäure unter der Luftpumpe in einem Becherglase) in prachtvollen, dunkel rubinrothen Krystallen mit blauem Schiller. Bei Luftzutritt bilden sich auch gelbe Krystallnadeln. Aus Alkohol ist der rothe Körper nur schwierig ohne Zersetzung krystallisirt zu erhalten. In Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist er unlöslich. Die gelbe (durch Oxydation aus der rothen entstehende), ebenfalls sehr leicht zersetzbare Substanz bildet ein gelbes, abfärbendes, an feuchter Luft roth oder schwarz werdendes und allmälig zerfliefsendes Pulver, dessen concentrirte ätherische Lösung beim Erhitzen sich plötzlich unter Entwickelung von Blausäure und des Geruchs nach einer Selencyanäthylverbindung in eine rothe krystallinische Masse verwandelt, deren Reactionen mit denen des rothen Körpers übereinstimmen. Kypke und Neger vermuthen, die rothe, blau schillernde Verbindung entspreche dem s. g. Pseudoschwefelcyan, die gelbe dagegen der Ueberschwefelblausäure.

Cyansäure-Verbindungen.

Leitet man nach Jacquemin (1) trockenes Schwefelwasserstoffgas über erhitztes cyans. Kali, so entwickeln sich Schwefelammonium und Kohlensäure und in der Röhre bleibt ein Gemenge von Schwefelkalium und Schwefelcyankalium. Die Umsetzung erklärt er nach den Gleichungen : $2(C_2NO, KO) + 4HS = 2(C_2NS, KS) + 4HO$ und $C_2NS, KS + 4HO = NH_4S + KS + C_2O_4$.

A. W. Hofmann hatte früher (2) angegeben, dafs cyans. Aethyl sich mit Natriumäthylat $C_4H_5NaO_2$ zu kohlens. Natron und Triäthylamin umsetzt. Er fand jetzt (3), dafs

(1) Instit. 1860, 111. — (2) Jahresber. f. 1857, 383. — (3) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 70; Ann. Ch. Pharm. CXV, 275.

bei der Einwirkung des Natriumphenylats $C_{12}H_5NaO_2$ auf das (zuerst (1) als Anilocyansäure beschriebene) cyans. Phenyl sich kein Triphenylamin bildet, und bei Wiederholung der Versuche über die Einwirkung des Natriumäthylats auf cyans. Aethyl ergab sich, daſs auch hier in den meisten Fällen eine andere Umsetzung eintritt, welche die Bildung des Triäthylamins ausschlieſst. Hofmann wird über diese Reaction später Genaueres mittheilen.

Cyanursäure.

Erhitzt man, nach F. Beilstein (2), scharf getrocknete Cyanursäure in nicht zu kleiner Quantität mit etwa dem sechsfachen Gewicht Phosphorsuperchlorid, so destillirt neben Phosphoroxychlorid festes Chlorcyan über. Bringt man das Destillat über Wasser unter eine Glocke, so scheidet sich das Chlorcyan in dem Maſse ab, wie das Phosphoroxychlorid zersetzt wird; es wird mit Wasser gewaschen und aus Aether umkrystallisirt. Auch beim Erhitzen von trockener Cyanursäure mit (3 Mol.) Phosphorsuperchlorid im Oelbad auf 150 bis 200° in einem verschlossenen Rohr zerfällt die Cyanursäure in derselben Weise; wegen des auftretenden salzs. Gases werden aber die Röhren leicht gesprengt. Die Zersetzung entspricht der Gleichung : $Cy_3H_3O_6 + 3PCl_5 = Cy_3Cl_3 + 3PO_2Cl_3 + 3HCl$. — Nach einer früheren Angabe von Schiff (3) wirkt Phosphorsuperchlorid auf Cyanursäure nicht ein.

Knallsäure-Verbindungen.

Stahlschmidt (4) bestätigt die schon bekannte Thatsache, daſs salpeters. Quecksilber und Salpetersäure mit reinem Methylalkohol kein Knallquecksilber liefern. Dagegen erhielt er dasselbe bei Behandlung des von L. Gmelin als Lignon bezeichneten, mit Chlorcalcium nicht verbindbaren und bei 61°,5 siedenden Antheils des Holzgeistes mit salpeters. Quecksilberoxydul und Salpetersäure. —

(1) Jahresber. f. 1849, 363 f. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXVI, 357; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 127. — (3) Jahresber. f. 1858, 75. — (4) Pogg. Ann. CX, 547; im Ausz. Rép. chim. pure III, 146.

Knallsäure-Verbindungen.

Bei der Behandlung von Dibromnitroacetonitril (nach dem Verfahren von Kekulé (1) dargestellt) mit Eisenfeile und Essigsäure in gelinder Wärme bilden sich nach Stahlschmidt (2) unter heftiger Einwirkung Blausäure, Bromwasserstoff und Ammoniak und wahrscheinlich auch Kohlensäure. Eine analoge Zersetzung erleidet das Knallquecksilber beim Erwärmen mit Eisenfeile und Essigsäure; es entsteht Kohlensäure, Ammoniak, Eisencyanür und metallisches Quecksilber.

L. Schischkoff (3) stellt, in Folge vergleichender Untersuchungen über die Eigenschaften der knalls. und isocyanurs. Salze, für die beiden isomeren Säuren die nachstehenden Formeln auf:

Knallsäure	Isocyanursäure (Fulminursäure)
$C_4(NO_4)_2H_4Cy_2$.	$\left.\begin{matrix} C_4(NO_4)H_2O_2 \\ Cy \\ H \end{matrix}\right\} N$

Die Knallsäure betrachtet er als ein Derivat des Aethylalkohols; in diesem sei der Sauerstoff durch Cyan und 2 At. Wasserstoff durch $2\,NO_4$ ersetzt; die Isocyanursäure sei Nitroacetylcyanamid. Bei der Bildung der Knallsäure durch Einwirkung von Salpetersäure auf den Alkohol entstehe Blausäure neben Dinitroäthylen, welche sich nach der Gleichung $C_4(NO_4)_2H_2 + 2\,CyH = C_4(NO_4)_2H_4Cy_2$ zu Knallsäure vereinigen. Für diese Ansicht spricht nach Schischkoff: 1) Dafs die knalls. Salze die wesentlichen Eigenschaften der Cyanüre haben; sie sind giftig, liefern mit Brom oder Chlor Brom- oder Chlorcyan und mit Salzsäure Blausäure. 2) dafs beim Ersatz von Silber oder Quecksilber in einem knalls. Salz durch ein Alkalimetall jedesmal ein cyans. Salz entsteht, dessen Bildung

(1) Jahresber. f. 1857, 287. — (2) Pogg. Ann. CXI, 429. — (3) Compt. rend. LI, 99; Instit. 1860, 233; Rép. chim. pure II, 294; Chem. Centr. 1860, 733; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 575; ausführlicher Bull. soc. chim., séance du 13 Juillet 1860; Ann. Ch. Pharm. Suppl. I, 104.

Knallsäure-Verbindungen.

eine Folge der Reduction der Nitroverbindung durch das Cyanalkalimetall ist. So entstehen bei Behandlung von knalls. Quecksilber mit Jodkalium, Aetzkali oder schwefligs. Kali nicht unbedeutende Mengen von cyans. Kali, welches leicht in Harnstoff überführbar ist. 3) Die explosiven Eigenschaften der knalls. Salze erklären sich aus der Unbeständigkeit des Dinitroäthylens, welches seinen Sauerstoff mit Leichtigkeit an die Cyanmetalle abgiebt. 4) Nach der Entdeckung der Verbindungen $C_2(NO_4)_3H$ und $C_4(NO_4)_3N$ sei die noch hypothetische Existenz des Dinitroäthylens, $C_4(NO_4)_2H_2$, nicht unmöglich; die Verbindung des letzteren mit Cyanwasserstoff entspreche den Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Wasserstoffsäuren. Der Umstand, daſs in dem Dinitroäthylen 2 At. Wasserstoff durch Metalle ersetzbar scien, finde sein Analogon in dem aus dem Sumpfgas abgeleiteten Nitroform, $C_2(NO_4)_3H$, welches alle Eigenschaften einer starken Säure habe. 5) Die Thatsache, daſs durch doppelte Zersetzung in einem knalls. Salz nur die Hälfte des Metalls ersetzt wird, erklärt Schischkoff mit der Annahme, daſs die knalls. Salze Doppelsalze zweier verschiedenen Säuren, des Dinitroäthylens und der Blausäure seien. Ein knalls. Salz müſste sich hiernach direct aus einem Salz des (noch hypothetischen) Dinitroäthylens und 2 Aeq. Cyanmetall zusammensetzen lassen.

Säuren und dahin Gehöriges. Oxalsäure.

O. B. Kühn (1) giebt eine Uebersicht der Formeln der oxals. Salze und entwickelt die Gründe, welche nach ihm dafür sprechen, daſs die zweibasische Natur der Oxalsäure unerwiesen ist.

(1) Arch. Pharm. [2] CIV, 257.

Oxalsäure.

T. L. Phipson (1) nahm für das oxals. Eisenoxydul, nach einer Analyse, bei welcher er den bekannten Wassergehalt (2) des Salzes übersah, die Formel FeO, $4 C_2O_3$ an; in einer späteren Notiz (3) stellt er nach erneueten Analysen die wohl ebenfalls unrichtige Formel FeO, $3 C_2O_3 + 4 HO$ auf. Er giebt weiter an, daſs aus einer in der Siedehitze bereiteten Auflösung von Eisenoxydhydrat in wässeriger Oxalsäure beim Verdunsten smaragdgrüne, in Wasser sehr leicht lösliche schiefe Prismen anschieſsen, für welche er die Formel $Fe_2O_3, 5 C_2O_3 + 10 HO + 5 HO$ (?) findet. Am Lichte färben sich diese Krystalle dunkel, wie Chlorsilber; in Wasser gelöst hinterlassen sie alsdann einen gelben Rückstand von Oxydulsalz. Auch die grüne Lösung erleidet am Lichte nach und nach dieselbe Veränderung.

Eine Auflösung von Kupfervitriol wird nach J. Löwe (4) durch etwas überschüssige Oxalsäure vollkommen gefällt. Der feinpulverige, leicht durchs Filter gehende, blaſsgrünlichblaue Niederschlag ist in Oxalsäure, sowie in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure ganz unlöslich, aber leichtlöslich in Ammoniak. Das zwischen Filtrirpapier gepreſste lufttrockene Salz hat die Formel $C_4O_6, 2 CuO + HO$. Selbst bei 120⁰ wird es nicht ganz wasserfrei; in etwas höherer Temperatur zersetzt es sich.

F. Rautenberg (5) beschreibt ein zufällig bei der Trennung von Nickel und Kobalt nach Laugier's Methode erhaltenes oxals. Kobaltnickeloxydul-Ammoniak von der Formel: $2 (CoO, C_2O_3 + NiO, C_2O_3 + 2 NH_3) + 9 HO$. Das Salz setzte sich bei mehrwöchentlichem Stehen aus der

(1) Compt. rend. LI, 637; J. pr. Chem. LXXXII, 247. — (2) Jahresber. f. 1855, 465. — (3) Compt. rend. LI, 831; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 780. — (4) Jahresber. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1858-1859, 76; J. pr. Chem. LXXIX, 425; Rép. chim. pure II, 335. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 360; im Ausz. J. pr. Chem. LXXX, 378; Chem. Centr. 1860, 460.

Oxalsäure. rothen ammoniakalischen Kobaltlösung ab, aus der sich das meiste oxals. Nickeloxydul schon abgeschieden hatte. Es bildet kirschrothe durchsichtige Prismen, die dem triklinometrischen System angehören. Die Krystalle zeigen Combinationen von den drei Pinacoïden, einer Viertelpyramide und einem Doma; nach den Flächen des Macro- und Brachypinacoïds, die am vollkommensten ausgebildet sind, ist das Prisma gebildet. Das Salz zerfällt bei 100°, unter Verlust des ganzen Wassergehaltes, zu einem ziegelrothen Pulver; bei 180° entweicht Ammoniak. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak; die Lösung in letzterem liefert beim freiwilligen Verdunsten oxals. Nickeloxydul-Ammoniak, während ein Kobaltsalz gelöst bleibt.

P. Hart (1) beobachtete, dafs oxals. Quecksilberoxyd bei dem Trocknen im Sandbad unter heftiger Zerschmetterung des Gefäfses explodirte.

Oxaminsäure. E. Bacaloglio (2) hat einige oxamins. Salze untersucht. Die hierzu erforderliche Oxaminsäure wurde durch Schmelzung des zweifach-oxals. Ammoniaks in einem offenen, innen glasirten Tiegel aus Eisenblech, unter Umrühren mit einem Porcellanspatel und Ausziehen der zersetzten Masse mit kaltem Wasser erhalten. Zur Darstellung der untersuchten Salze diente das Barytsalz oder das aus diesem mittelst kohlens. Ammoniak erhaltene Ammoniaksalz. — *Neutrales oxamins. Bleioxyd*, PbO, $C_4H_2NO_5 + HO$, ist weifs, krystallinisch, in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich. Die Lösung reagirt sauer. Das bei 175° noch nicht zersetzbare Salz verliert den (4,49 pC. betragenden) Wassergehalt bei 100°. — *Basisch oxamins. Bleioxyd*, 2 PbO, $C_4H_2NO_5$, durch Fällung des Ammoniaksalzes mit basisch-essigs. Bleioxyd erhalten, ist ein weifses, in Wasser unlösliches und nach der Behandlung mit kochen-

(1) Chem. News II, 46; J. pr. Chem. LXXXII, 513. — (2) J. pr. Chem. LXXXI, 379; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 175.

dem Wasser wasserfreies Pulver. — *Oxamins. Kupferoxyd*, CuO, $C_4H_2NO_5 + HO$, ist ein blaues körniges Pulver, in Salzsäure löslich, in Wasser und Salpetersäure weniger löslich. Eine verdünnte Lösung von oxamins. Ammoniak wird durch schwefels. Kupferoxyd erst beim Kochen oder auf Zusatz von etwas Salpetersäure gefällt. Die salzs. Lösung des Niederschlags wird durch Kali blau gefärbt und erst beim Erhitzen gefällt. — *Oxamins. Nickeloxydul*, NiO, $C_4H_2NO_5 + HO$, ist ein grünlichweifses, körniges, in heifsem Wasser schwer lösliches Pulver. — *Oxamins. Eisenoxydul*, FeO, $C_4H_2NO_5 + HO$, bildet schön gelb gefärbte mikroscopische Krystalle. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich in siedender wässeriger Oxaminsäure; die Lösung zersetzt sich, ähnlich dem oxals. Salz, im directen Sonnenlicht, unter Bildung eines gelben Niederschlags. Die Lösung von Eisenoxyd in saurem oxamins. Kali setzt beim Erkalten grüne Krystalle ab; neutrales oxamins. Bleioxyd verwandelt sich beim Kochen mit Salpetersäure in das bekannte Doppelsalz aus oxals. und salpeters. Bleioxyd. — Salpeters. Quecksilberoxydul und -Quecksilberoxyd werden durch oxamins. Ammoniak weifs gefällt.

Oxaminsäure

Bernsteinsäure.

Eine gesättigte wässerige Lösung von bernsteins. Natron liefert, nach H. Kolbe (1), bei der electrolytischen Zersetzung mittelst eines durch vier Bunsen'sche Elemente erzeugten Stromes und bei Anwendung von Platinplatten als Electroden am positiven Pole ein Gemenge von Kohlensäure- und Methyloxydgas. Milchsäure zerfällt als Kalisalz in gleicher Weise in Kohlensäure und in Aldehyd.

Bei Einwirkung der Salpetersäure auf Oelsäure entstehende Säuren.

A. E. Arppe (2) macht eine vorläufige Mittheilung über eine von ihm wieder aufgenommene Untersuchung

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 244; J. pr. Chem. LXXX, 384; Chem. Centr. 1860, 416; Rép. chim. pure II, 180. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXV, 143; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXII, 440; Chem. Centr. 1860, 929; Rép. chim. pure III, 73.

Bei Einwirkung der Salpetersäure auf Oelsäure entstehende Säuren.

der durch Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure entstehenden, der Oxalsäure homologen Säuren. Er kommt zu dem Resultat, dafs weder Laurent noch Wirz (1), mit Ausnahme der Bernsteinsäure und vielleicht der Pimelinsäure, eine der von ihnen analysirten Säuren in reinem Zustande erhalten hätten. Nach einer Aufzählung der Gründe, durch welche Arppe sich zu dieser Annahme berechtigt glaubt, deutet er die von ihm zur Trennung der erwähnten Säuren befolgte Methode an. Sie beruht auf der ungleichen Löslichkeit derselben in Wasser und in Aether; die Korksäure sei schwer löslich in Wasser und in Aether, die Azelaïnsäure schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Aether, die Bernsteinsäure leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Aether, die Pimelinsäure leicht löslich und eine andere noch unbekannte Säure ziemlich schwer löslich in beiden Lösungsmitteln, besonders in Aether. Die Verschiedenheit der Löslichkeitsverhältnisse in Aether trete am bestimmtesten hervor, wenn die gemischten Säuren zuerst geschmolzen und nach dem Erkalten als feines Pulver mit kaltem Aether behandelt werden. Endlich müsse die Bernsteinsäure, als die flüchtigere, durch Sublimation sorgfältig von den übrigen Säuren getrennt werden. Arppe hebt nochmals hervor, dafs die Lipinsäure Laurent's, wie auch Gerhardt angiebt, nichts anderes als unreine Bernsteinsäure sei, und dafs bernsteins. Ammoniak mit schwefels. Kupferoxyd einen blauen Niederschlag gebe. Er stellte die Säuren nach dem Verfahren von Laurent aus Oelsäure dar, welche durch Verseifung aus dem s. g. Stearinöl erhalten wurde. Aus der durch Verdampfen unter Wasserzusatz von der Salpetersäure befreiten gelben Lösung schied sich zuerst ein körniges Pulver ab, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 127° schmolz. Es ist Korksäure, gemengt mit einer anderen

(1) Jahresber. f. 1857, 297.

Säure, welche durch kalten Aether entzogen werden kann. Die ungelöst gebliebene Korksäure krystallisirt dann aus Wasser in grofsen Nadeln oder Blättern, welche bei 145° schmelzen. Von der in Aether leicht löslichen Säure vermuthet Arppe, sie sei Azelaïnsäure. Aus den Mutterlaugen der Korksäure wurde eine körnige Krystallmasse erhalten, welche, anfangs unter 100° schmelzend, nach der Auflösung in Alkohol, Fällung mit Wasser und Krystallisation aus lauwarmem Wasser, wobei ein gelbliches Oel ungelöst blieb, in farblosen, bei 103° schmelzenden Krystallblättern anschofs. Auch diese Säure hält Arppe für Azelaïnsäure. — Mit Uebergehung der weiteren, keinen Auszug gestattenden Angaben über die Behandlung des aus den Mutterlaugen gewonnenen Säuregemenges, sei noch die Beobachtung von Arppe erwähnt, dafs die von ihm als Oxypyrolsäure beschriebene (und von Wirz für Pimelinsäure gehaltene) Säure durch Einwirkung von Salpetersäure aus der körnigen Form leicht in die blätterige übergehe. Die körnige Form stimme bezüglich ihrer Zusammensetzung mehr mit der Pimelinsäure von Wirz von der Formel $C_{14}H_{12}O_8$ überein; die blätterige Oxypyrolsäure habe aber die Formel $C_{14}H_{12}O_{10}$.

Bei Einwirkung der Salpetersäure auf Oelsäure entstehende Säuren.

A. Riche (1) hat seine Untersuchung über die Zersetzung der Korksäure durch Aetzbaryt (deren Resultate schon früher (2) mitgetheilt sind) auch auf andere zweibasische Säuren derselben Reihe und auf Oenanthylsäure ausgedehnt. Erhitzt man ein inniges Gemenge von 1 Th. Fettsäure, $C_{20}H_{18}O_8$, mit 5 Th. Aetzbaryt und 2 Th. Sand, so geht

Fettsäure.

(1) Ann. ch. phys. [3] LIX, 426; im Ausz. Compt. rend. L, 815; Instit. 1860, 162; J. pharm. [3] XXXVII, 438; Ann. Ch. Pharm. CXVII, 265; J. pr. Chem. LXXXI, 73; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 410; Chem. Centr. 1860, 599; bezüglich des Kohlenwasserstoffs aus Fettsäure Bull. soc. chim. de Paris, séance du 25 Novembre 1859; Rép. chim. pure II, 127; Ann. Ch. Pharm. CXV, 111, des Kohlenwasserstoffs aus Oenanthylsäure Rép. chim. pure II, 223. — (2) Jahresber. f. 1859, 281.

Fettsäure. ein gelblich gefärbtes Liquidum (von 100 Grm. Säure 28 Grm.) über, wobei sich gegen Ende des Processes der Rückstand schwärzt und brennbare Gase entweichen. Durch Rectification, zuletzt über Natrium, erhält man daraus eine farblose, schwach aromatisch riechende, bei 127° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}$, dem spec. Gew. 0,721 bei 10°, 0,723 bei 0° und der Dampfdichte 3,93, berechnet für eine Condensation auf 4 Vol. Dieser Kohlenwasserstoff entsteht also gemäfs der Gleichung : $C_{20}H_{18}O_8 + 4BaO = C_{16}H_{18} + 4(BaO, CO_2)$. Durch Chlor oder Brom wird er verdickt, unter Bildung von Substitutionsproducten, welche nicht flüchtig sind und die mit alkoholischer Kalilösung ohne Schwärzung sich in klebrige Körper umsetzen. In rauchender Salpetersäure verschwindet der Kohlenwasserstoff bei längerem Kochen, unter Bildung von Oxalsäure. Sehr kleine Mengen von Caprylen, $C_{16}H_{16}$, lassen sich daran erkennen, dafs dasselbe bei Gegenwart von Chlor mit Natrium erhitzt eine characteristische violette Färbung erzeugt. Der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ zeigt Adipinsäure. dieses Verhalten nicht, — Mit Adipinsäure, $C_{12}H_{10}O_8$ (1), erhielt Riche beim Erhitzen mit Baryt eine Flüssigkeit, deren Siedepunkt von 55° auf 150° stieg. Der flüchtigere, über Natrium rectificirte Antheil siedet bei etwa 65°; seine Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel $C_{12}H_{14}$, mit der berechneten Dampfdichte 2,97 (gef. 3,27). Dieser Kohlenwasserstoff wäre hiernach isomer mit dem aus Korksäure erhaltenen. Um seine etwaige Identität mit Aethyl-

(1) Die hierzu verwendete Adipinsäure wurde von Riche nach dem Verfahren von Laurent durch Behandlung von Talg mit gewöhnlicher Salpetersäure (mit $^1/_2$ Vol. Wasser verdünnt) dargestellt. Die nach dem Verschwinden des Fetts durch Verdampfung der Lösung erhaltenen Krystalle wurden zuerst mit Salpetersäure, dann mit Wasser gewaschen und dann wiederholt aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Es waren dann halbkugelige, strahlige Krystallaggregate, löslich in Wasser, Alkohol und Aether, bei 130° schmelzend und ohne Zersetzung flüchtig. Eine Analyse dieser Säure ist nicht mitgetheilt.

Butyl oder mit dem der Sumpfgasreihe angehörenden, der Oenanthylsäure entsprechenden Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{14}$ darzuthun, destillirte Riche reine Oenanthylsäure vorsichtig mit 5 Th. Baryt, der mit demselben Gewicht Sand gemengt war. Der gewonnene Kohlenwasserstoff, dessen Siedepunkt annähernd bei 58° (zwischen 56 und 63°) liegt, ergab bei der Analyse die Formel $C_{12}H_{14}$, mit der theoretischen Dampfdichte 2,97 (gef. 2,96 bis 3,06); sein spec. Gew. ist 0,668 bei 0°; er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, destillirt unverändert über Natrium und Phosphorsäure, bildet mit Chlor oder Brom klebrige Substitutionsproducte, mit rauchender Salpetersäure aber keine Nitroverbindung. Obwohl der Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffs (58°) dem des Aethylbutyls (62°) sehr nahe liegt, so ergiebt sich doch aus der Bildungsweise desselben, dafs er nicht damit identisch ist; er bildet das vierte Glied der Sumpfgasreihe, mit der Formel $C_{12}H_{13}$, H. Seine Bildungsweise aus Adipinsäure ist nicht erklärt. — Pyrogallussäure zersetzt sich mit Baryt unter Bildung complexerer Producte; Bernsteinsäure liefert ebenfalls keinen dem Sumpfgas homologen Kohlenwasserstoff, sie sublimirt zum gröfseren Theil vor der Einwirkung des Baryts.

Adipinsäure.

H. Carlet (1) hat aus Dulcin durch Einwirkung von Salpetersäure Traubensäure erhalten, nach einem ähnlichen Verfahren, wie Liebig (2) aus Milchzucker Weinsäure. 100 Th. Dulcin lieferten nur $1^1/_2$ bis 2 Th. des sauren Kalisalzes. Die daraus dargestellte Säure entsprach der Formel $C_8H_6O_{12} + 2HO$; sie fällte Chlorcalcium und der in Salzsäure gelöste Niederschlag entstand sogleich wieder

Traubensäure.

(1) J. chim. med. [4] VI, 521; J. pharm. [3] XXXVIII, 161; im Ausz. Compt. rend. LI, 137; Instit. 1860, 242; Rép. chim. pure II, 345; Ann. Ch. Pharm. CXVII, 143; Chem. Centr. 1860, 765; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 656; J. pr. Chem. LXXXII, 117. — (2) Jahresber. f. 1859, 281.

Traubensäure.

auf Zusatz von Ammoniak; die Auflösung der Säure wirkt nicht auf das polarisirte Licht. Aus einer damit dargestellten Lösung von traubens. Cinchonicin setzten sich nach einigen Tagen Krystalle von linksweins. Cinchonicin ab, deren Auflösung durch Chlorcalcium nicht unmittelbar, wohl aber auf Zusatz von rechtsweins. Ammoniak gefällt wurde. Der Niederschlag bildete, unter dem Mikroscop gesehen, die das traubens. Salz unterscheidenden verlängerten Nadeln; der aus linksweins. Cinchonicin und einem Kalksalz später sich abscheidende Niederschlag bestand aus Octaëdern von weins. Kalk. Die künstliche Traubensäure spaltet sich demnach wie die natürliche. Carlet hält es für wahrscheinlich, sofern aus dem optisch unwirksamen Dulcin die ebenfalls unwirksame, aber in zwei wirksame Körper zerfallende Traubensäure entsteht, dafs das Dulcin selbst nur scheinbar inactiv, also aus zwei Substanzen zusammengesetzt ist, deren Polarisationsvermögen sich neutralisirt. Carlet führt noch an, dafs er als Product der Einwirkung der Salpetersäure auf Dulcin einen Körper beobachtet habe, der zwischen dem Dulcin einerseits und den gebildeten Säuren (Schleimsäure, Traubensäure, Oxalsäure) andererseits stehe. Dieser Körper besitze die (dem Dulcin nicht zukommende) Eigenschaft der Zuckerarten $C_{12}H_{12}O_{12}$, mit Alkalien sich gelb zu färben und in alkalischer Lösung Kupferoxyd, Wismuthoxyd und Indigo zu reduciren. — Biot (1) theilt zur weiteren Bestätigung der Identität der von Carlet aus Dulcin erhaltenen Säure mit Traubensäure noch mit, dafs auch das daraus dargestellte Natron-Ammoniaksalz, wie das traubens., in links- und rechtsweins. Salz sich spalte.

L. Pasteur (2) brachte in eine mit Spuren von phosphors. Salz vermischte Lösung von saurem traubens.

(1) Compt. rend. LI, 153; J. pharm. [3] XXXVIII, 164. — (2) Compt. rend. LI, 298; Instit. 1860, 273; Rép. chim. pure III, 31; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 657.

(paraweins.) Ammoniak einige Sporen von *Penicillium glaucum*. Die Sporen entwickelten sich, erzeugten die Mutterpflanze, und in dem Maſse, als letztere gröſser wurde, verschwand die Rechtsweinsäure, indem nur Linksweinsäure in der Flüssigkeit blieb. Bedient man sich des Rohrzuckers, statt der Traubensäure, so wird derselbe vollkommen umgewandelt. Pasteur erinnert hierbei an den von ihm früher (1) angestellten analogen Versuch, nach welchem Hefekügelchen in Zuckerwasser unter Gährung des Zuckers sich nur dann vermehrten, wenn phosphors. Salze und Ammoniaksalze zugegen waren.

Weinsäure.

F. Weng (2) empfiehlt zur Darstellung kalkfreier weinsaurer Salze für pharmaceutische Zwecke (z. B. von Seignettesalz) aus kalkhaltigem Weinstein, letzteren anfangs nur unvollständig (zu $^{19}/_{20}$ etwa) mit kohlens. Natron zu sättigen, wo der weins. Kalk ungelöst bleibe. Die gebildete Lösung wird dann mit einem Ueberschuſs von kohlens. Natron zum Sieden erhitzt, wo auch der in Lösung gegangene geringe Antheil des Kalks als kohlens. Kalk niederfällt. Dasselbe erreicht man, wenn man den Weinstein sogleich in der Siedehitze mit kohlens. Natron übersättigt.

Die Krystalle des weins. Lithion-Kali's (nach Dulk's Analyse LiO, KO, $C_8H_4O_{10} + 2HO$) gehören nach Zepharovich (3) dem rhombischen System an. Sie zeigen die Flächen $\infty P \,.\, \infty \breve{P}\, ^3/_2 \,.\, \infty \breve{P} 2 \,.\, \infty \breve{P} \infty \,.\, P \,.\, \bar{P} \infty \,.\, 0P$; von den Pyramidenflächen treten 4 tetraëdrische (unter diesen die vorn oben links vom Beobachter liegende, wenn die Brachydiagonale auf diesen zu gerichtet ist) ausschlieſslich oder vorherrschend auf; es ist das Verhältniſs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 0,5477 : 0,4430, die Neigung $\infty P : \infty P = 122^0 34'$, $P : \infty P = 132^0 41'$; einige Spaltbarkeit ist vorhanden parallel 0P.

(1) Jahresber. f. 1858, 485. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 285. — (3) Wien. Acad. Ber. XLI, 520.

Weinsäure.

Erwärmt man, nach W. H. Perkin und B. F. Duppa (1), 1 Th. gepulverte Weinsäure mit 5 bis 6 Th. Phosphorsuperchlorid gelinde in einer Retorte, so bildet sich unter reichlicher Entwickelung von Chlorwasserstoff ein flüssiges Gemenge von Phosphoroxychlorid mit einem ölartigen Körper, welcher das Chlorid eines zweiatomigen Säureradicals ist. Um dieses Chlorid möglichst rein zu erhalten, erhitzt man das Gemenge nach und nach auf 120° und leitet dann 5 bis 10 Minuten lang trockene Luft durch die Retorte. Das zurückbleibende Oel sinkt in Wasser unter und löst sich darin, bei beträchtlichen Mengen unter Erwärmung, nach und nach auf; es löst sich auch in Alkohol unter Bildung eines Aethers. Mit starkem wässerigem Ammoniak bildet es, unter heftiger Einwirkung, Chlorammonium und eine neue, in Alkohol und Wasser sehr leicht lösliche Verbindung. Auch auf Phenylamin wirkt das Oel energisch ein. Bei der Destillation wird es theilweise zersetzt. Die Lösung in Wasser setzt beim Erkalten eine weiſse, kaum krystallinische Säure ab. An feuchter Luft erstarrt es nach wenigen Tagen zu einer weiſsen festen Masse. Die aus Wasser umkrystallisirte Säure erscheint als eine weiſse, fast amorphe Masse, unter dem Mikroscop als kleine durchsichtige Nadeln. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schmeckt sehr sauer, schmilzt beim Erhitzen und erstarrt wieder beim Erkalten. Die Säure enthält Chlor, ist zweibasisch und hat, nach den Analysen ihrer Salze, die Formel $C_8H_3ClO_8$; für das Chlorid, aus welchem sie entsteht, nehmen Perkin und Duppa die Formel C_8HClO_4, Cl_2 an. Die Säure wäre hiernach Maleïn- oder Fumarsäure, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist. Wegen ihrer Leichtlöslichkeit entscheiden sich Perkin und Duppa für ersteres

(1) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 9; im Ausz. Compt. rend. L, 441; Rép. chim. pure II, 131; Ann. Ch. Pharm. CXV, 105; J. pr. Chem. LXXXII, 251; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 523.

Weinsäure.

und nennen sie einstweilen *Chloromaleïnsäure*. Das saure Kalisalz, $C_8H_2KClO_8$, erhält man durch unvollkommenes Sättigen von kohlens. Kali mit der Säure; es ist löslicher als das saure weins. Kali und krystallisirt in Blättern. Das ebenfalls krystallinische neutrale Salz ist viel löslicher. Das Silbersalz, $C_8HAg_2ClO_8$, erhält man durch Vermischen von salpeters. Silber mit einem der Kalisalze als weifsen krystallinischen, in Wasser nur wenig löslichen Niederschlag. Auch das Bleisalz ist krystallinisch und schwer löslich. Für die Umsetzung der Weinsäure mit Phosphorsuperchlorid gaben Perkin und Duppa die Gleichungen:

$$\underset{\text{Weinsäure}}{C_8H_6O_{12}} + PCl_5 = \underset{\text{Weinsäure-anhydrid}}{C_8H_4O_{10}} + PCl_3O_2 + 2\,HCl.$$

$$\underset{\text{Weins. Anhydrid}}{C_8H_4O_{10}} + 3\,PCl_5 = \underset{\text{Chloro-maleylchlorür}}{C_8HClO_4,\ Cl_2} + 3\,PCl_3O_2 + 3\,HCl$$

Für die krystallisirte Weinsäure nehmen Perkin und Duppa die Formel $\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_8$ an.

Rud. Schmitt (1) hat aus Weinsäure und Aepfelsäure Bernsteinsäure dargestellt, nach demselben Verfahren, durch welches Lautemann (2) aus Milchsäure Propionsäure erhielt. Am leichtesten geht die Umwandlung der Aepfelsäure vor sich. Sättigt man sehr concentrirte wässerige Jodwasserstoffsäure mit reiner Aepfelsäure und erhitzt die Mischung in einem verschlossenen Glasrohr 6 bis 8 Stunden lang im Oelbad auf 130°, so enthält die dunkelgefärbte Flüssigkeit viel freies Jod und beim Erkalten bedecken sich die Wände mit Bernsteinsäure, welche durch Kochen mit Wasser, Behandeln mit Aether und Umkrystallisiren aus Wasser rein und frei von Jod erhalten wird. Die so

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIV, 106; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXI, 313; Chem. Centr. 1860, 575; Ann. ch. phys. [3] LIX, 208; Rép. chim. pure II, 263. — (2) Vgl. bei Milchsäure.

Weinsäure. gewonnene Säure besitzt alle Eigenschaften und die Zusammensetzung der Bernsteinsäure, deren Bildung sich aus der Gleichung : $C_8H_6O_{10} + 2HJ = C_8H_6O_8 + 2HO + 2J$ erklärt. Bei der Umwandlung der Weinsäure in Bernsteinsäure darf die mit Jodwasserstoff gesättigte wässerige Säurelösung nicht über 120° erhitzt werden, weil sich sonst eine große Menge gasförmiger secundärer Producte bilden, welche eine Explosion bedingen. Wegen der geringeren Löslichkeit der Weinsäure krystallisirt die gebildete Bernsteinsäure nicht unmittelbar aus der Flüssigkeit; sie muſs auſserdem von beigemengter Weinsäure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether befreit werden. Die Bildung der Bernsteinsäure aus Weinsäure entspricht der Gleichung : $C_8H_6O_{12} + 4HJ = C_8H_6O_8 + 4HO + 4J$. Schmitt hält es hiernach für wahrscheinlich, daſs Aepfelsäure und Weinsäure zur Bernsteinsäure in einer ähnlichen Beziehung stehen, wie Propionsäure zur Milchsäure, und daſs sich, wie Kolbe vermuthete, Aepfelsäure als Oxybernsteinsäure, $2HO\,.\,\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\end{matrix}\right.\right)''\left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_2$ und Weinsäure als Dioxybernsteinsäure $2HO\,.\,\left(C_4\begin{matrix}H_2\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right)''\left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right)O_2$ betrachten lassen.

V. Dessaignes (1) ist etwas später (2) zu demselben Resultat wie Schmitt gelangt. Er bringt Jod und Phosphor in dem Verhältniſs, daſs sie Bijodür bilden können, aber getrennt durch ein gleiches Gewicht Weinsäure, nebst etwas Wasser in eine Röhre, und erhitzt dieselbe, nach dem Zuschmelzen, mehrere Tage im Wasserbad. Das Gemenge, welches sich stark färbt, wenn Jod und Phosphor mit einander in Berührung kommen, entfärbt

(1) Compt. rend. L, 759; Instit. 1860, 129; Rép. chim. pure II, 264; J. pr. Chem. LXXX, 508; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 381. — (2) Vgl. Ann. Ch. Pharm. CXV, 120; J. pr. Chem. LXXXI, 316.

Weinsäure.

sich rasch beim Erhitzen und wird dann durch Abscheidung von Jod wieder dunkler. Der mit Wasser verdünnte Röhreninhalt liefert beim Verdampfen Krystalle, welche nach der Entfernung des Jods mittelst Schwefelkohlenstoff alle Eigenschaften der Bernsteinsäure besitzen.

Dessaignes (1) beobachtete ferner, dafs sich bei der Desoxydation der Weinsäure mittelst Jodwasserstoff neben Bernsteinsäure auch Aepfelsäure bildet. Sättigt man die durch Jod gefärbte Mutterlauge des Products der Einwirkung von Jod und Phosphor auf Weinsäure in der Kälte mit Kalkmilch, fällt das Filtrat mit essigs. Bleioxyd und zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, so liefert die erhaltene Lösung nach dem Verdampfen (zur theilweisen Entfernung von Jodwasserstoff) und nochmaliger fractionirter Fällung mit essigs. Bleioxyd zuerst einen gelben Niederschlag von Jodblei, dann einen weifsen, welcher aus den Bleisalzen der Weinsäure, Aepfelsäure und Bernsteinsäure besteht. Durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff, Verdampfen der Lösung und theilweises Sättigen des zerfliefslichen Antheils der Krystallmasse mit Ammoniak erhält man (mit Weinstein gemengtes) saures äpfels. Ammoniak, aus welchem durch nochmalige Fällung mit Bleizucker und Zersetzung des in kochendem Wasser löslichen Theils des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff fast reine Aepfelsäure gewonnen wird. Dieselbe verwandelt sich durch trockene Destillation in Fumarsäure; das saure Ammoniaksalz verwandelt sich bei 170° in Fumarimid und dieses letztere geht bei der Einwirkung von Salzsäure in optisch-unwirksame Asparaginsäure über.

W. H. Perkin und B. F. Duppa (2) haben — von

(1) Compt. rend. LI, 372; Instit. 1860, 292; Rép. chim. pure II, 475; Ann. Ch. Pharm. CXVII, 134; J. pr. Chem. LXXXI, 314; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 765. — (2) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 102; Ann. Ch. Pharm. CXVII, 130; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 596; J. pr. Chem. LXXXII, 313; Chem. Centr. 1861, 209; Ann. ch. phys. [3] LX, 127 und (ausführlicher) 234; Rép. chim. pure II, 418.

Weinsäure. der Vorstellung ausgehend, dafs Bernsteinsäure, Aepfelsäure und Weinsäure in einer ähnlichen Beziehung zu einander stünden, wie Essigsäure, Glycolsäure und Glyoxylsäure (1) — aus Dibrombernsteinsäure Weinsäure dargestellt. Da durch directe Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure keine Dibrombernsteinsäure erhalten wird, so haben Perkin und Duppa den folgenden Weg eingeschlagen : Gleiche Vol. Brom und Chlorsuccinyl werden in einer starken zugeschmolzenen Röhre 3 bis 4 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Die abgekühlte Röhre wird vorsichtig geöffnet damit die gebildete Bromwasserstoffsäure langsam entweichen kann, und sodann das ölige, aus unreinem Dibromsuccinylchlorür bestehende Product durch ein- bis zweistündiges Schütteln mit 2 bis 3 Vol. Wasser zersetzt. Die neue Säure scheidet sich hierbei als krystallinischer Niederschlag ab, welcher auf dem Filter gewaschen wird, um Salzsäure und eine andere äufserst leicht lösliche Säure zu entfernen. Die Dibrombernsteinsäure wird nun in kohlens. Natron gelöst und die Lösung, nach dem Abfiltriren einer ölartigen Substanz, mit Salpetersäure zersetzt. Der krystallinische Niederschlag ist, nach dem Waschen mit kaltem Wasser, die reine Säure, $C_8H_4Br_2O_8$. Sie schmeckt und reagirt stark sauer, ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser, daraus in undurchsichtigen Prismen krystallisirend; in Alkohol und besonders in Aether ist sie sehr leicht löslich, so dafs man mittelst des letzteren kleine Mengen der Säure ihrer wässerigen Lösung entziehen kann. Bei gelindem Erwärmen verknistern die Krystalle der Säure, bei stärkerem Erhitzen bildet sich, unter Zersetzung, Bromwasserstoff. Das Natronsalz ist leicht löslich und scheint Krystallwasser zu enthalten; das Kalisalz ist krystallinisch und schwer löslich; das Silbersalz, $C_8H_2Br_2Ag_2O_8$, ist ein weifser, fast unlöslicher Nieder-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 289.

Weinsäure.

schlag. Erhält man das letztere mit Wasser im Sieden, so zersetzt es sich nach und nach, unter Entwickelung von Kohlensäure und Bildung von Bromsilber. Filtrirt man, wenn sich keine Kohlensäure mehr entwickelt, die Flüssigkeit vom Bromsilber ab und verdampft das Filtrat (nachdem man durch einige Tropfen Salzsäure eine kleine Menge Silber daraus entfernt hat) im Wasserbad zur Syrupconsistenz, so bilden sich nach 24stündigem Stehen über Schwefelsäure grofse Krystalle von Weinsäure, die durch Abwaschen mit kaltem Alkohol von dem Syrup zu befreien sind. Durch Darstellung und Analyse des sauren Kalisalzes überzeugten sich Perkin und Duppa, dafs die so gewonnene Säure Weinsäure ist (1). Sie geben für ihre Bildung die Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} C_8H_2Br_2O_4 \\ Ag_2 \end{matrix}\right\} O_4 + 2\,H_2O_2 = \left.\begin{matrix} C_8H_2\overset{''''}{O_4} \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_8 + 2\,AgBr,$$

wonach die Weinsäure von 4 Moleculen Wasser sich ableiten würde. — Die syrupartige Säure, welche sich neben Weinsäure bildet, ist nur schwierig rein zu gewinnen und von Perkin und Duppa nicht näher untersucht. Sie halten es für wahrscheinlich, dafs sie Brenztraubensäure sei, welche sich aus Weinsäure unter Verlust von Kohlensäure und Wasser bilde.

A. Kekulé (2) hat in einer ähnlichen Weise, wie Perkin und Duppa, aus Dibrombernsteinsäure Weinsäure (Traubensäure) und aus Monobrombernsteinsäure Aepfelsäure erhalten. Kekulé fand, dafs durch Einwirkung von trockenem Brom auf Bernsteinsäure oder bernsteins.

(1) Nach einer optischen Untersuchung Pasteur's (Rép. chim. pure II, 419, ausführlicher Ann. ch. phys. [3] LXI, 484; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 308) ist die so erhaltene Säure Traubensäure. — (2) Bull. de l'Academie royale de Belgique [2] X, Nr. 7; Ann. ch. phys. [3] LX, 119; Bull. de la soc. chim. de Paris, séance du 10 Août 1860; Ann. Ch. Pharm. CXVII, 120; im Ausz. Rép. chim. pure II, 420; Instit. 1861, 29; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 643; J. pr. Chem. LXXXII, 315; Chem. Centr. 1861, 210 (hier mit Bemerkungen von W. Knop).

Weinsäure. Silberoxyd sich keine Brombernsteinsäure bilde, wohl aber bei der Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure bei Gegenwart von Wasser. Die Dibrombernsteinsäure erhält man am vortheilhaftesten durch Erhitzen von 12 Th. Bernsteinsäure, 33 Th. Brom und 12 Th. Wasser auf 150 bis 180° in zugeschmolzenen Röhren. Bei 100° findet nur langsame Einwirkung statt. Der Röhreninhalt besteht dann aus kleinen, grau gefärbten Krystallen; beim Oeffnen der Röhre entweicht viel Bromwasserstoff. Zur Reinigung wascht man die Krystalle in der Röhre selbst mit kaltem Wasser und löst sie sodann in siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle. Beim Erkalten erhält man grofse, vollkommen weifse Krystalle von Dibrombernsteinsäure, $C_8H_4Br_2O_8$; die Mutterlauge liefert noch eine weitere Ausbeute. Das Silbersalz dieser Säure verwandelt sich nach kurzem Sieden mit Wasser in Bromsilber und in Weinsäure. Um die Weinsäure daraus zu gewinnen wurde die mit Schwefelwasserstoff gefällte Flüssigkeit verdampft, mit Ammoniak neutralisirt und mit Chlorbaryum gefällt. Der so erhaltene weins. Baryt lieferte mit Schwefelsäure zersetzt Krystalle von optisch unwirksamer Weinsäure (1). — Läfst man Brom bei Gegenwart einer gröfseren Menge Wasser auf Bernsteinsäure einwirken, und zwar bei 180° in verschlossenen Röhren, so bildet sich nur Monobrombernsteinsäure. Die beim Oeffnen der Röhre unter starkem Druck entweichenden Gase enthielten viel Kohlensäure. Die Monobrombernsteinsäure, $C_8H_5BrO_8$, ist farblos, wie die 2 At. Brom enthaltende, aber weit löslicher in Wasser und schwieriger krystallisirbar. Die Säure wird durch salpeters. Silber gefällt, der Niederschlag zersetzt sich aber so leicht, dafs sich in dem Filtrat, unmittelbar nach der Fällung, Bromsilber bildet. Zur Umwandlung der Monobrombernstein-

(1) Nach einer Angabe in Rép. chim. pure II, 421 überzeugte sich Kekulé ebenfalls nachträglich, dafs die so erhaltene optisch unwirksame Weinsäure Traubensäure ist.

Weinsäure. säure in Aepfelsäure versetzt man deshalb zweckmäfsiger die wässerige Lösung der ersteren mit Silberoxyd. Das sich bildende weifse Salz zersetzt sich schon in der Kälte, leichter in der Siedhitze in Bromsilber und in Aepfelsäure, welche in Lösung bleibt. Man zersetzt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und verdampft im Wasserbad, wo ein unvollkommen krystallinischer Rückstand bleibt. Derselbe liefert mit Barytwasser genau gesättigt und in der Siedhitze verdampft ein weifses amorphes Salz von der Zusammensetzung des äpfels. Baryts, $C_8H_4Ba_2O_{10}$. Das Salz ist unlöslich in Wasser, selbst in der Siedhitze, aber leicht löslich in verdünnter Salpetersäure. Diese Lösung zeigt mit Ammoniak neutralisirt das Verhalten des äpfels. Ammoniaks; sie reducirt Goldchlorid und giebt mit essigs. Bleioxyd denselben Niederschlag, wie gewöhnliches äpfels. Ammoniak. Die Säure scheint, nach Kekulé, kein Rotationsvermögen zu besitzen.

Aepfelsäure. Berthelot (1) beobachtete, dafs in einer mit Terpentinöl bedeckten Mischung von Aepfelsäure, Kalk und Wasser bei einjährigem Stehen sich eine kleine Menge Oxalsäure gebildet hatte. Der gröfsere Theil der Aepfelsäure blieb unverändert.

Zuckersäure. W. Heintz (2) hat, in Folge der Angabe von Liebig (3), dafs durch Fällung von saurem zuckers. Kali mit überschüssigem essigs. Bleioxyd ein Bleisalz erhalten werde, welches frei ist von Essigsäure, die Untersuchung der zuckers. Salze nochmals aufgenommen. Er findet, dafs das nach Liebig's Verfahren bereitete Bleisalz die von Letzterem angegebene, auf keine einfache Formel zurück-

(1) Instit. 1860, 421; Ann. ch. phys. [3] LXI, 462. — (2) Pogg. Ann. CXI, 165, 291; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1860, 283; J. pr. Chem. LXXXI, 134; Chem. Centr. 1860, 721; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVI, 273; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 15; Rép. chim. pure III, 197. — (3) Jahresber. f. 1859, 283.

Zuckersäure. führbare Zusammensetzung besitze, dafs aber aus diesem, den ganzen Kohlenstoff der Zuckersäure enthaltenden Salze wieder saures zuckers. Kali dargestellt werden könne. In einer mit Schwefelsäure vermischten Lösung von Zuckersäure verschwindet letztere selbst nach 9tägigem Erhitzen im Wasserbade nicht vollständig. Die braun gewordene Flüssigkeit enthält dann (aufser Zuckersäure und einem braunen harzartigen Körper) eine noch problematische Säure, deren Barytsalz annähernd die Formel $C_8H_8BaO_6$ hat. Es entsteht aufserdem hierbei Kohlensäure, aber weder Weinsäure noch ein Kohlehydrat. Kocht man das obige Bleisalz anhaltend ($^1/_2$ bis 1 Stunde) mit einem Ueberschufs von essigs. Bleioxyd, am besten von Bleiessig, so entsteht ein basisches Salz von der Formel $C_{12}H_4Pb_6O_{16}$. Heintz betrachtet, von diesem Bleisalz ausgehend, die Zuckersäure als eine sechsbasische Säure. Bei der Einwirkung einer Mischung von Jodäthyl und Aether auf das sechsbasische Bleisalz bei 100^0 entsteht nach und nach etwas Jodblei und eine geringe Menge einer in Aether löslichen braun gefärbten Verbindung, von welcher Heintz vermuthet, sie sei der zus. Aether (mit 6 At. Aethyl) der Zuckersäure im theilweise zersetzten Zustande. Die Analyse entsprach der Formel $C_{32}H_{26}O_{16}$ (statt $C_{36}H_{34}O_{16}$). — Ein zuckers. Bleioxyd mit 2 At. Base erhält man beim Vermischen warmer (nicht siedender) Lösungen von saurem zuckers. Ammoniak und essigs. Bleioxyd in concentrirtem Essig. Der weifse käsige, leicht auszuwaschende Niederschlag entspricht nach dem Trocknen bei 80^0 der Formel $C_{12}H_8Pb_2O_{16}$. — Der Betrachtungsweise von Wislicenus (1) sich anschliefsend giebt Heintz für die Oxalsäure, Weinsäure und Zuckersäure die nachstehenden Formeln, durch welche sich nach ihm die chemischen Eigenschaften dieser Säuren am leichtesten deuten lassen.

(1) Jahresber. f. 1859, 267.

Oxalsäure	Weinsäure	Zuckersäure
$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\ \left.\begin{matrix}C_2O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\left(\left.\begin{matrix}C_2O_2\\ \left.\begin{matrix}C_2O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2\\ H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2O_2\\ \left.\begin{matrix}C_2H_2\\ H\end{matrix}\right\}\\ H\end{matrix}\right\}\right)\right\}O_4$	$\left.\left(\left.\begin{matrix}C_2O_2\\ \left.\begin{matrix}C_2O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2\\ H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2O_2\\ \left.\begin{matrix}C_2H_2\\ H\end{matrix}\right\}\\ H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2O_2\\ \left.\begin{matrix}C_2H_2\\ H\end{matrix}\right\}\\ H\end{matrix}\right\}\right)\right\}O_6$

Zuckersäure.

Diese Säuren enthalten danach Radicale, die aus zwei Radicalen combinirt sind, aus dem Oxalyl und einem zweiten, welches Heintz, sich stützend auf den Zusammenhang desselben mit dem Radical der Glycolsäure, Glycolaldyl nennt. Das Molecul $\left.\begin{matrix}C_2H_2\\ H\end{matrix}\right\}$ ist nach Heintz' Meinung das unvollkommene Aldehyd, von dem die Reduction des Silberoxyds in ammoniakalischer Lösung als Metallspiegel abhängt.

Heintz sucht ferner mit diesen Formeln die sechsbasische Natur der Zuckersäure zu erklären, und zwar durch die Annahme, dafs in dem Bleisalze nicht nur die 3 typischen Atome Wasserstoff, sondern auch die 3 anderen, in dem unvollkommenen Molecül aufserhalb des Radicals stehenden, durch Blei ersetzbar seien. Als weitere Stütze dieser Ansicht betrachtet Heintz die von ihm erwiesene Existenz eines vierbasischen weins. Bleioxyds, $C_8H_2Pb_4O_{12}$, welches auf demselben Wege erhalten wird, wie das sechsbasische zuckers. Salz. Es gelang Heintz weiter, in Uebereinstimmung mit Liebig's Ansicht, dafs bei der Behandlung von Milchzucker mit Salpetersäure die Weinsäure aus vorher gebildeter Zuckersäure entstehe, aus Zuckersäure durch anhaltende Einwirkung von Salpetersäure Weinsäure darzustellen. Auch Schleimsäure geht unter diesen Umständen in Weinsäure über. Nach Heintz ist das erste Hauptproduct der Einwirkung der Salpetersäure auf Milchzucker Schleimsäure, aus dieser entsteht zunächst Weinsäure und endlich Oxalsäure. Bei dem Traubenzucker ist das erste Product die (der Schleimsäure isomere) Zuckersäure. Wenn bei der Oxydation des Milchzuckers auch Zuckersäure auftritt, so hängt dies davon ab, dafs ein

Theil des Milchzuckers (durch die Wirkung der Salpetersäure als Säure) in Traubenzucker umgewandelt wird.

Chelidoninsäure.

C. Zwenger (1) hat aus blühendem Schöllkraut (*Chelidonium majus*) nach einem ähnlichen Verfahren wie es von Probst (2) zur Gewinnung der Chelidonsäure befolgt wurde, eine neue, mit letzterer nahe verwandte Säure erhalten, welche er *Chelidoninsäure* nennt. Die zerstofsene Pflanze wurde mit Wasser unter Zusatz von kohlens. Natron ausgekocht, die abgeprefste und geklärte Flüssigkeit mit Essigsäure übersättigt und mit neutralem essigs. Bleioxyd die Chelidonsäure (nebst anderen Säuren) ausgefällt. Das Filtrat gab mit basisch-essigs. Bleioxyd (mit Vermeidung eines Ueberschusses desselben) einen neuen schmutziggelben Niederschlag, der nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff in der Wärme und Verdunsten des Filtrats im Wasserbad einen sauren Syrup lieferte, aus welchem kochender Aether die neue Säure aufnahm. Nach dem Abdestilliren des Aethers schied sie sich aus der dunkelrothen Flüssigkeit in harten warzigen, gelb gefärbten Krystallen aus, welche zuerst durch Sublimation, dann durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Aether rein erhalten wurden. Die Säure ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt aus ersterem in farblosen harten wasserfreien und wohl ausgebildeten klinorhombischen Tafeln. Sie schmeckt und reagirt stark sauer, zerlegt kohlens. Salze und löst selbst metallisches Eisen unter Wasserstoffentwickelung auf. Sie schmilzt bei etwa 195° zu einem farblosen, wieder krystallinisch erstarrenden Oel und sublimirt leicht, zum Theil schon vor dem Schmelzen. Der Dampf wirkt stark reizend, Husten erregend. Durch neutrale Bleioxydsalze wird die Säure, zum wesentlichen Unterschied von der Chelidonsäure, nicht gefällt;

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIV, 350; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 653; J. pr. Chem. LXXXII, 63; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 669; Rép. chim. pure II, 476. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXIX, 117.

Chelidoninsäure.

Bleiessig erzeugt einen krystallinischen, in Säuren wie in Bleiessig leicht löslichen Niederschlag; auch durch salpeters. Silberoxyd wird die Säure gefällt. Salpetersäure zersetzt sie in Oxalsäure. Aus der Analyse der (über Schwefelsäure getrockneten) Säure berechnet Zwenger die Formel $C_{14}H_{11}O_{13}$; der Bleioxydgehalt (16,20 pC.) des durch Fällung mit Bleiessig erhaltenen Bleisalzes entsprach der Formel $C_{14}H_8Pb_3O_{13}$. Die Chelidoninsäure, $C_{14}H_{11}O_{13}$, enthielte hiernach 6 At. Wasserstoff mehr als die Chelidonsäure, $C_{14}H_5O_{13}$. Das Schöllkraut enthält nur geringe Mengen von ersterer Säure und bei späteren Darstellungen wurden nur Spuren davon erhalten. — W. Engelhardt (1) erhielt nach dem Verfahren von Zwenger einen sauren Syrup, aus welchem Aether Aepfelsäure aufnahm; G. F. Walz (2) hält es für wahrscheinlich, daſs die Chelidoninsäure Bernsteinsäure ist, sofern er aus gröſseren Quantitäten von *Chelidonium majus*, wie auch von anderen Pflanzen derselben Familie (*Papaver somniferum* und *Escholtzia californica*) nur Bernsteinsäure darstellen konnte.

Schleimsäure und von ihr sich Ableitendes.

A. Rigault (3) hat gezeigt, daſs die Schleimsäure als Kalksalz mit Bierhefe, Eiweiſs, vegetabilischem Albumin und am besten mit Muskelfleisch nach 24 Stunden bei 25 bis 35° in Gährung geräth. Das sich hierbei entwickelnde Gas besteht hauptsächlich aus Kohlensäure, neben wenig, in wechselnder Menge auftretendem Wasserstoffgas. Nach beendigter Umsetzung (bei 200 Grm. schleims. Kalk, $1^1/_2$ Liter Wasser und 15 Grm. Muskelgewebe in 6 Wochen) enthält die Flüssigkeit hauptsächlich Essigsäure neben wenig Buttersäure. Das Auftreten der Buttersäure als unwesentlich betrachtend, drückt Rigault die Zersetzung der Schleimsäure unter diesen Umständen durch die Gleichung: $2\,C_{12}H_{10}O_{16} = 4\,C_4H_4O_4 + 8\,CO_2 + H_4$ aus. Die Schleim-

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 671. — (2) N. Jahrb. f. Pharm. XV, 22. — (3) Compt. rend. L, 782; Instit. 1860, 146; Rép. chim. pure II, 229; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 391; Chem. Centr. 1860, 480.

Schleimsäure und von ihr sich Ableitendes.

säure liefert demnach ähnliche Gährungsproducte, wie nach Personne's (1) Versuchen die Citronensäure. Beide Säuren sind auch bezüglich ihrer Zusammensetzung und ihrer Spaltungsproducte durch schmelzendes Kali mit einander verwandt.

H. Schwanert (2) hat, in Folge einer ihm gemachten Mittheilung von Schulze, dafs durch Behandlung von Furfurol mit Silberoxyd Pyroschleimsäure entstehe, diese Bildungsweise, so wie die weiteren Beziehungen des Furfurols und der Pyroschleimsäure einer genaueren Untersuchung unterworfen. Er findet bezüglich der Darstellung des Furfurols, übereinstimmend mit Schulze, dafs man durch Destillation von 100 Th. Kleie, 100 Th. Schwefelsäure und 300 Th. Wasser die gröfste Ausbeute (durchschnittlich 3 Th.) erhalte, theils als Furfurol, theils nach dem Vermischen des letzten wässerigen Destillats mit Ammoniak als Furfuramid. Die Destillation wird fortgesetzt, bis unter starker Entwickelung von schwefliger Säure eine dem angewendeten Wasser gleiche Menge Flüssigkeit übergegangen ist, sodann das mit kohlens. Natron neutralisirte Destillat zweimal unter Zusatz von Kochsalz rectificirt und das sich abscheidende Furfurol jedesmal getrennt. Den Rest des Destillats vermischt man mit Ammoniak, wo sich Furfuramid abscheidet. Das zuerst übergehende Furfurol färbt sich unter Wasser wie in Röhren eingeschmolzen bald dunkler, die zuletzt destillirende Portion bleibt aber fast farblos, was auf eine flüchtigere Beimengung deutet. Reines haltbares Furfurol gewinnt man nur bei seiner wiederholten Rectification mit Wasser. Kocht man eine wässerige Lösung von Furfurol mit frisch gefälltem Silberoxyd, so scheidet sich bald metallisches Silber ab, theils pulverig, theils als glänzender

(1) Jahresber. f. 1853, 414. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXVI, 257; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 129. Vorläufige Anzeige in Ann. Ch. Pharm. CXIV, 63; Chem. Centr. 1860, 541; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 531.

Schleimsäure und von ihr sich Ableitendes.

Ueberzug, und das schwach grüngelbe Filtrat liefert beim Verdunsten und nochmaligem Filtriren weifse oder grünlichweifse Krystallblättchen von pyroschleims. Silberoxyd, $C_{10}H_{3}AgO_{6}$. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit der zur Fällung des Silbers erforderlichen Menge von Salzsäure, so scheiden sich aus dem ziemlich stark concentrirten Filtrat krystallinische Blättchen von Pyroschleimsäure, $C_{10}H_{4}O_{6}$, aus. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist erhält man sie weifs. Die Säure ist weniger leicht löslich in Wasser, wie in Weingeist, sie sublimirt bei 100°, schmilzt (corrigirt) bei 134°,3 und erstarrt bei 127°,7. Das Barytsalz, $C_{10}H_{3}BaO_{6}$, bildet kleine weifse, in Wasser und Weingeist lösliche Krystalle. Reines Furfurol löst sich in concentrirtem wässerigem zweifachschwefligs. Natron beim Schütteln auf; die Lösung liefert beim Verdunsten über Schwefelsäure oder besser beim Schichten mit dem gleichen Vol. Weingeist weifse oder röthliche, fettglänzende Blätter von furfurolschwefligs. Natron, $C_{10}H_{5}NaS_{2}O_{10}$, welches durch Behandeln mit starkem Weingeist und Umkrystallisiren aus Wasser unter einer Schichte von Weingeist rein erhalten wird. Das Furfurol ist hiernach, wie schon Gerhardt vermuthete, das Aldehyd der Pyroschleimsäure, welche letztere nach Schwanert's weiteren Untersuchungen einbasisch ist. Aus Milchzucker bereitete Schleimsäure (1) wird zur Darstellung von Pyroschleimsäure in Portionen von 80 bis

(1) 1 Th. (1/2 Pfd.) Milchzucker wurde mit 4 Th. (2 Pfd.) käuflicher Salpetersäure zuerst gelinde erwärmt und nach Beendigung der stürmischen Gasentwickelung kurze Zeit gekocht. Beim Erkalten scheidet sich der gröfsere Theil der Schleimsäure aus, die überstehende saure Lösung liefert beim Verdampfen eine weitere Portion (im Ganzen 30 bis 33 pC. des Milchzuckers). Die Mutterlauge enthält viel Oxalsäure und Weinsäure, letztere als Weinstein oder auch als Kalksalz abscheidbar, durch Sättigen der Lösung mit Kalk unter Zusatz von Ammoniak, Behandeln des Niederschlags mit kalter Natronlauge und Kochen der alkalischen Lösung.

Schleimsäure und von ihr sich Ableitendes.

100 Grm. in kleinen Retorten bis zur Verkohlung erhitzt und das wässerige Destillat in kurzhalsigen Retorten rectificirt, wo zuerst Wasser, Essigsäure und brenzliche Stoffe, dann ein fast farbloses, bald erstarrendes Oel übergehen. Letzteres ist, nach nochmaliger Destillation im Oelbade, reine Pyroschleimsäure. Diese Säure bildet nur ein Silbersalz, $C_{10}H_3AgO_6$, ein diesem entsprechendes Barytsalz, und einen neutralen Aethyläther, $C_{14}H_8O_6 = C_{10}H_3(C_4H_5)O_6$, woraus ihre einbasische Natur sich ergiebt. In Einklang hiermit steht die Thatsache, daſs die *Sulfopyroschleimsäure* zweibasisch ist; bei längerer Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf gut getrocknete Pyroschleimsäure entsteht ein gelbbrauner Syrup, welcher, nach dem Verdünnen mit Wasser mit kohlens. Baryt neutralisirt, durch Verdunsten des Filtrats ein nicht deutlich krystallinisches Barytsalz liefert, dessen Barytgehalt (bei 150° getr.) der Formel $C_{10}H_2Ba_2S_2O_6$ entspricht. — Die von Malaguti durch Erhitzen von schleims. Ammoniak erhaltene und von einigen Chemikern als das Amid der zweibasischen Pyroschleimsäure betrachtete Verbindung, das *Dipyromucamid*, $C_{10}H_6N_2O_2$, ist nach Schwanert's Versuchen Carbopyrrolamid, d. h. das Amid einer einbasischen, der Anthranilsäure verwandten Säure, der Carbopyrrolsäure. Beim Erhitzen von (100 Grm.) trockenem schleims. Ammoniak in kleinen Retorten geht neben festem kohlens. Ammoniak eine gelbe wässerige Flüssigkeit über, auf welcher ein braunes Oel schwimmt. Die Lösung enthält neben kohlens. Ammoniak Carbopyrrolamid; das braune Oel ist das bis jetzt nur unter den Destillationsproducten thierischer Substanzen gefundene *Pyrrol*; es entsteht in um so gröſserer Menge, je mehr schleims. Ammoniak auf einmal erhitzt wird. Seine Anwesenheit im Destillat läſst sich leicht an der schnell eintretenden Röthung eines darüber gehaltenen, mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspanes erkennen. Bei der Destillation der vom Pyrrol abfiltrirten wässerigen Flüssigkeit im Wasserbad geht neben Wasser

Schleimsäure und von ihr sich Ableitendes.

und etwas Pyrrol viel kohlens. Ammoniak über; der braune krystallinische Rückstand ist *Carbopyrrolamid*, $C_{10}H_6N_2O_2$, welches nach dem Pressen zwischen Filtrirpapier durch Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten wird; es bildet weiſse oder schwach röthlich gefärbte Krystallblättchen, ist leicht in Weingeist und Aether, weniger leicht in Wasser löslich, schmeckt süſs, schmilzt bei 173° (corrigirt bei 176°,5) und erstarrt krystallinisch bei 133°. Bei mehrstündigem Erhitzen mit Baryt entwickelt es viel Ammoniak und die (durch Einleiten von Kohlensäure vom Barytüberschuſs befreite) Lösung liefert dann durch Verdunsten groſse weiſse Krystallblättchen von carbopyrrolsaurem Baryt, $C_{10}H_4BaNO_4$, welche erst beim Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak entwickeln; ihre Bildung aus dem Carbopyrrolamid erfolgt nach der Gleichung : $C_{10}H_6N_2O_2 + BaHO_2 = NH_3 + C_{10}H_4BaNO_4$. — Versetzt man die kalte concentrirte wässerige Lösung des Barytsalzes mit überschüssiger concentrirter Salzsäure, so bildet sich ein weiſser flockiger Niederschlag von *Carbopyrrolsäure*, $C_{10}H_5NO_4$, während die überstehende Lösung sich schön rosenroth, dann immer dunkler, endlich schmutzigbraun färbt. Die ausgeschiedene Säure muſs deſshalb sogleich abfiltrirt, nach dem Abwaschen mit wenig Wasser gepreſst und aus wässerigem Weingeist umkrystallisirt werden. Sie ist an der Luft flüchtig, sublimirt bei 190° in kleinen federartigen Krystallen und zerfällt in höherer Temperatur in Pyrrol und in Kohlensäure; ihre Lösungen reagiren sauer und scheiden beim Erwärmen mit einer Säure Pyrrolroth unter Kohlensäureentwickelung aus; dieselbe Erscheinung tritt ein wenn man die Lösung des Barytsalzes mit Salz- oder Schwefelsäure auf 60° und darüber erwärmt. Unter Kohlensäureentwickelung entsteht eine hellbraune, flockig zusammenhängende Masse von Pyrrolroth; die Lösung enthält ein Ammoniaksalz, sofern aus der Carbopyrrolsäure zuerst Pyrrol und aus diesem Pyrrolroth und Ammoniak

Schleimsäure und von ihr sich Ableitendes.

sich bildet. Das carbopyrrols. Bleioxyd, $C_{10}H_4PbNO_4$, krystallisirt in weifsen, schwer in Wasser, leichter in Weingeist löslichen Schuppen, welche sich rosenroth färben. Versuche, aus der (wie das Leucin oder die Anthranilsäure in Kohlensäure und in eine Aminbase sich spaltenden) Carbopyrrolsäure eine zweibasische, der Leucin- oder Salicylsäure analoge Säure zu erhalten, waren erfolglos, wegen der leichten Zersetzbarkeit der Carbopyrrolsäure durch Säuren in Kohlensäure und Pyrrolroth. — Das bei der trockenen Destillation des schleims. Ammoniaks und der Carbopyrrolsäure auftretende Pyrrol, C_8H_5N, wird am besten rein erhalten, wenn man das auf dem Destillat des schleims. Ammoniaks schwimmende Oel mit Kalihydrat entwässert, destillirt und nach dem Stehen über Chlorcalcium rectificirt; es siedet bei 133°, bräunt sich an der Luft, färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan blutroth und besitzt überhaupt die von Anderson (1) für die aus Knochenöl dargestellte Verbindung angegebenen Eigenschaften. Das *Pyrrolroth*, nach Anderson's Analyse $= C_{24}H_{14}N_2O_2$, bildet sich aus der Carbopyrrolsäure beim Erwärmen der mit Salzsäure vermischten Lösung auf 60° oder höher. Von Schwanert ausgeführte Analysen des so erhaltenen Pyrrolroths ergaben eine von obiger Formel wie unter sich abweichende Zusammensetzung; die Bestimmung der bei der Zersetzung der Carbopyrrolsäure auftretenden Kohlensäure und des Ammoniaks (nicht so des Pyrrolroths) sprechen für die Umsetzung nach den Gleichungen : $C_{10}H_5NO_4 = C_2O_4 + C_8H_5N$ und $3 C_8H_5N + H_2O_2 = C_{24}H_{14}N_2O_2 + NH_3$. Schwanert fand ferner, dafs pyroschleims. Ammoniak bei der trockenen Destillation kein Carbopyrrolamid liefert, sondern in Ammoniak und Pyroschleimsäure zerfällt. — Das mit der Carbopyrrolsäure isomere *Pyroschleimsäureamid*, $C_{10}H_5NO_4$, bildet sich bei

(1) Jahresber. f. 1857, 398 ff.

Schleimsäure und von ihr sich Ableitendes.

zweitägigem Erhitzen von pyroschleims. Aethyl mit concentrirtem wässerigem Ammoniak. Es krystallisirt aus Weingeist in weifsen sublimirbaren Warzen. Schwanert schliefst hieraus, dafs die Bildung des Carbopyrrolamids aus schleims. Ammoniak nicht Folge einer secundären Zersetzung der gleichzeitig auftretenden Pyroschleimsäure sei, sondern nach der Gleichung:

Schleims. Ammoniak Carbopyrrolamid

$$\left.\begin{matrix}NH_4\\C_{12}H_8O_{12}\\NH_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\O_2\end{matrix} = C_{10}H_6N_2O_2 + C_2O_4 + 5\,H_2O_2$$

erfolge. Die Analogieen in dem Verhalten des Carbopyrrolamids mit dem Leucin machen es wahrscheinlich, dafs beide eine ähnliche, also durch verwandte rationelle Formeln ausdrückbare Constitution haben, für welche Schwanert Beispiele giebt. — Durch trockene Destillation eines Gemenges gleicher Mol. pyroschleims. und ameisens. Kalks erhält man kein Furfurol, sondern eine geringe Menge eines gelbbraunen, nicht weiter untersuchten Oels. Das dem Furfurol vielleicht homologe Guajacol, $C_{16}H_{10}O_4$ (1), liefert bei der Behandlung mit Silberoxyd keine Säure, verhält sich also in dieser Beziehung ganz verschieden von dem Furfurol.

Nach einer Angabe von C. Ulrich (2) verwandelt sich Furfurol in Pyroschleimsäure, wenn man eine alkoholische Lösung desselben mit einer Auflösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol versetzt. Die Mischung wird heifs und erstarrt fast augenblicklich zu einer Krystallmasse von pyroschleims. Kali, $C_{10}H_3KO_6$, welches nach dem Abpressen aus starkem Alkohol in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt. Verdampft man das Kalisalz mit Salzsäure zur Trockne und erhitzt den Rückstand im Wasserbad in

(1) Nach dem Verfahren von Hlasiwetz (Jahresber. f. 1858, 456) dargestellt. — (2) Chem. News III, 116; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 186.

einer mit Papier bedeckten Schale, so sublimirt die Pyroschleimsäure, $C_{10}H_4O_6$, in farblosen, oft zolllangen Nadeln, welche bei 129° schmelzen. Ob sich bei dieser Zersetzung des Furfurols durch Kali auch der Alkohol des Furfurols erzeugt, ist noch nicht ermittelt.

Milchsäure.

Nach Versuchen von Lautemann (1) erhält man reine Milchsäure viel leichter, wenn man, mit Beibehaltung der von Bensch (2) vorgeschriebenen Mengenverhältnisse von Zucker, Weinsäure, Milch und Käse, statt der Schlämmkreide eine äquivalente Menge von Zinkoxyd (käufliches Zinkweifs) nimmt und der Mischung ungefähr $^1/_8$ Wasser mehr zufügt. Erhält man die Temperatur möglichst constant auf 40 bis 50°, so geht bei häufigem Umrühren die Gährung so rasch vor sich, dafs nach 8 bis 10 Tagen die Innenwand des Gefäfses mit weifsen Krystallkrusten von milchs. Zink bekleidet und der süfse Geschmack vollständig verschwunden ist. Man erhitzt dann die Masse in einem kupfernen Kessel zum Sieden, colirt durch einen Spitzbeutel, verdampft und filtrirt heifs. Das nun anschiefsende Zinksalz erhält man durch einmaliges Umkrystallisiren blendend weifs und rein. Zur Darstellung der Milchsäure wird dasselbe in siedendem Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat im Wasserbad verdampft. Bei einer gewissen Concentration erstarrt die Flüssigkeit breiartig durch ausgeschiedenen Mannit, der durch Umkrystallisiren des Zinksalzes nicht getrennt werden kann. Man löst nun die mannithaltige Säure in möglichst wenig Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether, der nur die Milchsäure aufnimmt und dieselbe beim Verdunsten rein zurückläfst. Behandelt man das breiartige Gemenge unmittelbar mit Aether, so löst sich der Mannit theilweise ebenfalls auf. — Zu der von Laute-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 242; im Ausz. J. pr. Chem. LXXX, 256; Chem. Centr. 1860, 431; Rép. chim. pure II, 180. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 554.

Milchsäure.

mann empfohlenen Methode der Milchsäuredarstellung ist zu bemerken, dafs Wöhler schon 1843 (1) angegeben hat, dafs man bei Anwendung von metallischem Zink mit Leichtigkeit reines krystallisirtes Zinksalz erhalte.

H. Kolbe (2) vertheidigt in einer weiteren Abhandlung die von ihm (3) aufgestellte Ansicht über die Constitution der Milchsäure und namentlich ihre einbasische Natur. Er betrachtet jetzt die Propionsäure und Milchsäure als Derivate der Kohlensäure mit den Formeln :

Kohlensäure . . . . $[C_2O_2]$, O_2

Aethylkohlensäure (Propions.) . . HO . $(C_4H_5)[C_2O_2]$, O

Oxyäthylkohlensäure (Milchs.) . . HO . $\left(C_4\frac{H_4}{HO_2}\right)[C_2O_2]$, O

Als Gründe für die einbasische Natur der Milchsäure hebt er hervor : 1) dafs kein einziges neutrales milchs. Salz mit 2 At. Metalloxyd bekannt sei; die Existenz des von Engelhardt und Maddrell dargestellten Kupfersalzes, so wie des Zinnoxydsalzes 2 SnO, $C_6H_4O_4$, betrachtet er für die Entscheidung dieser Frage als bedeutungslos; 2) dafs kein s. g. neutraler, 2 At. basisches Aethyloxyd enthaltender Aether der Milchsäure existire. Den von Wurtz beschriebenen Diäthyläther der Milchsäure hält er, wie sich aus seiner Bildung ergebe, für den Aether der Aethylmilchsäure, für oxyäthylpropions. Aethyloxyd, von der etwas verwickelten Formel $C_4H_5O . \left(C_4\left\{\frac{H_4}{C_4H_5O_2}\right\}\right)[C_2O_2]$, O, welches beim Kochen mit Natronlauge sich wahrscheinlich in Alkohol und in oxyäthylpropions. Natron zerlegen werde, zum Beweis, dafs das eine Atom Aethyl in einer anderen Form als das zweite Atom in der Verbindung enthalten sei. 3) Es sei weder eine Aminsäure noch ein Diamid der Milchsäure bekannt. Das von Wurtz dargestellte Lacta-

(1) Ann. Ch. Pharm. XLVIII, 149. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 223; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 209; Ann. ch. phys. [3] LIX, 192; Rép. chim. pure II, 363. — (3) Jahresber. f. 1859, 291.

Milchsäure.

methan, $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)''H_2N \\ C_4H_5\end{matrix}\right\} O_2$, sei nichts anderes als das Amid $C_4\left\{\begin{matrix}H_4 \\ C_4H_5O_2\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}[C_2O_2] \\ H_2\end{matrix}\right\} N$ der Aethylmilchsäure (Oxyäthylpropionsäure), welches sich unter der Einwirkung von Alkalien in Ammoniak und die letztere Säure spalte. Den von Wurtz durch Erhitzen von Chlorpropionsäureäther mit einer alkoholischen Lösung von butters. Kali dargestellten Buttermilchsäureäther (1), $\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2'' \\ C_8H_7O_2 \\ C_4H_5\end{matrix}\right\} O_4$, betrachtet Kolbe als *Oxybutyroxylpropionsäureäther*, von der Formel C_4H_5O, $C_4\left\{\begin{matrix}H_4 \\ C_6\left\{\begin{matrix}H_6 \\ HO_2\end{matrix}\right\} C_2O_2\end{matrix}\right\} [C_2O_2]$, O; mit Alkalien oder mit Säuren werde die Säure dieses Aethers nicht in Buttersäure und Milchsäure, sondern in Propionsäure und in Oxybuttersäure zerfallen.

Von A. Wurtz (2) ist die ausführlichere Mittheilung seiner Untersuchungen über die Milchsäure erschienen. Wir heben hieraus nur das hervor, was nicht schon in den früheren Jahresberichten nach vorläufigen Angaben mitgetheilt ist (3). — Bezüglich des durch Einwirkung von Chlormilchsäureäther auf Natriumalkoholat entstehenden Milchsäureäthers, $\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2'' \\ (C_4H_5)_2\end{matrix}\right\} O_4$, giebt Wurtz nun nachträglich noch an, dafs derselbe beim Kochen mit Kalilauge in Alkohol und in Aethylmilchsäure zerfalle. Neutralisirt man nach der Zersetzung das überschüssige Kali sorgfältig mit Schwefelsäure und behandelt die eingetrocknete

(1) Jahresber. f. 1859, 294 f. — (2) Ann. ch. phys. [3] LIX, 161; im theilweisen Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 198; als Vervollständigung der früheren Angaben Rép. chim. pure II, 365; das auf Aethylmilchsäure Bezügliche auszugsweise Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 326. — (3) Ueber Chlorlactyl und Chlormilchsäureäther Jahresber. f. 1858, 258; über Milchsäureäther, Lactamethan und Buttermilchsäureäther Jahresber. f. 1859, 294.

Milchsäure.

Salzmasse mit absolutem Alkohol, so geht äthylmilchs. Kali in Lösung. Fällt man aus dieser Lösung das Kali durch Schwefelsäure (mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt) und sättigt dann das Filtrat mit Kalkmilch, so scheiden sich beim Verdampfen blendend weiſse Warzen von äthylmilchs. Kalk, $C_{10}H_9CaO_6 = \left.\begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ C_4H_5 \\ Ca \end{matrix}\right\} O_4$, ab. Dieses Salz krystallisirt aus Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, nicht in Warzen, sondern in krystallinischen Krusten. Das Zinksalz ist amorph. Wurtz betrachtet die Aethoxacetsäure und Methoxacetsäure von Heintz (1) als der Aethylmilchsäure analoge Säuren, also als Aethyl- und Methylglycolsäure. Er findet die Ursache, daſs alle diese Säuren bei der Behandlung mit Kali keine Milchsäure oder Glycolsäure liefern, darin, daſs die den neutralen Aethern entsprechenden Kalisalze (mit 2 At. Kali) nicht existiren. Ohne Zweifel enthalte der Milchsäureäther die beiden Aethylatome in einer verschiedenen Form, wie schon seine Bildungsweise andeute; das durch Kali nicht entfernbare Aethylatom trete möglicherweise unter dem Einfluſs von Salzsäure aus; wenigstens liefere äthylmilchs. Kalk, mit concentrirter Salzsäure auf 120 bis 140° erhitzt, unter Schwärzung ein in Wasser nicht lösliches, mit grüngesäumter Flamme brennendes Gas. Das in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, bei 62 bis 63° schmelzbare, bei 219° siedende Lactamethan zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und in äthylmilchs. Kali, eine Zersetzung, welche der des Oxamethans durch Baryt analog ist. Der bei 208° siedende Buttermilchsäureäther (mit dem spec. Gew. 1,028 bei 0°) spaltet sich beim Erhitzen mit Aetzkali in einer zugeschmolzenen Röhre in Alkohol, Buttersäure und Milchsäure, nach der Gleichung :

(1) Jahresber. f. 1859, 358 ff.

Milchsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\C_8H_7O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4 + 2\,KHO_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\H\\K\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Der Buttermilchsäureäther löst sich langsam in Ammoniak, unter Bildung eines nicht näher untersuchten Amids. — Gestützt auf diese Versuche spricht Wurtz, den S. 271 erwähnten Erörterungen von Kolbe gegenüber, wiederholt die Ansicht aus, daſs die Milchsäure eine zweiatomige Säure von der Formel $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)''\\H\\H\end{matrix}\right\}O_4$ sei, wofür auch ihre Bildung aus dem zweiatomigen Propylglycol, $\left.\begin{matrix}C_6H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, durch einfache Substitution spreche. Er führt weiter an, daſs die Milchsäure aus der Monochlorpropionsäure durch einen Substitutionsproceſs entstehe, der nicht vergleichbar sei mit dem der Bildung von Monochlorpropionsäure aus Propionsäure. Im letzteren Fall werde Wasserstoff durch Chlor ersetzt, im ersteren das Chlor durch den Rest HO_2, was eine Aenderung des Typus nach sich ziehe. Die Milchsäure stehe den zweibasischen Säuren auch in der Beziehung nahe, daſs sie durch einfaches Austreten von 1 Mol. Wasser und ohne Spaltung des eigenen Moleculs ein Anhydrid, das Lactid, bilde; eine Eigenschaft, welche keiner einzigen einatomigen Säure zukomme. Wenn zwischen Milchsäure und Lactamethan einerseits, Oxalsäure und Oxamethan anderseits gewisse Verschiedenheiten in den Eigenschaften existiren, so sind diese nach Wurtz der verschiedenen Natur der sauerstoffhaltigen Radicale, des Lactyls $C_6H_4O_2''$ und des electro-negativeren Oxalyls C_4O_4'', zuzuschreiben. Die Verbindungen, welche sie bilden, seien aber dennoch bezüglich ihrer molecularen Zusammensetzung vergleichbar; sie gehören denselben Typen an.

E. Lautemann (1) hat die Milchsäure durch Ein-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 217; im Ausz. Chem. Centr. 1860,

Milchsäure.

wirkung von Jodwasserstoffsäure direct in Propionsäure umgewandelt. Sättigt man concentrirte, zuvor mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte Milchsäure unter Abkühlung mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure, so erfolgt schon während der Absorption Bräunung durch freiwerdendes Jod. Bei längerem Erhitzen auf 140° in einer verschlossenen Röhre färbt sich die Flüssigkeit dunkel und enthält dann viel freies Jod und Propionsäure, welche letztere durch Analyse des mit der abdestillirten Säure dargestellten Silbersalzes identificirt wurde. Die Umwandlung der Milchsäure in Propionsäure erfolgt nach der Gleichung : $C_6H_6O_6 + 2HJ = C_6H_6O_4 + 2HO + J_2$. Noch einfacher und vollständiger gelingt dieselbe, wenn man 3,5 Th. Milchsäure mit sehr wenig Wasser und 4 Th. Jodphosphor (PJ_2) destillirt, wo schon bei gelindem Erwärmen durch Jod gefärbte Propionsäure übergeht. Dem mit Wasser verdünnten Destillat kann man durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff das Jod entziehen.

Alanin.

Erhitzt man, nach H. Kolbe (1), Chlorpropionsäureäther (wie er durch Behandlung von Chlorpropionylchlorür, des Products der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf milchs. Kalk, mit absolutem Alkohol erhalten wird) einige Stunden lang in einer zugeschmolzenen Glasröhre mit sehr concentrirtem wässerigem Ammoniak auf 100°, bis eine homogene klare Flüssigkeit entstanden ist, verdampft dieselbe unter Zusatz von etwas Salzsäure im Wasserbad zur Trockne, so entzieht jetzt eine heiſse Mischung von Alkohol und Aether dem Rückstand, neben wenig Salmiak, Alanin. Man erhält dasselbe krystallisirt, wenn man die Lösung zuerst mit Wasser kocht, bis zur Entfernung des Alkohols und Aethers, dann mit frisch gefälltem Bleioxyd-

400; J. pr. Chem. LXXX, 379; Ann. ch. phys. [3] LIX, 202; Rép. chim. pure II, 262. — (1) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 220; im Ausz. J. pr. Chem. LXXX, 443; Chem. Centr. 1860, 458; Ann. ch. phys. [3] LIX, 201; Rép. chim. pure II, 261.

hydrat, bis kein Ammoniakgeruch mehr bemerkbar ist, und die mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreite Flüssigkeit bei mäfsiger Wärme zuletzt im Exsiccator verdunstet. Die in einer syrupdicken Mutterlauge (wahrscheinlich milchs. Alanin) sich bildenden harten süfsschmeckenden Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Analyse entsprach der Formel $C_6H_7NO_4$. Die Bildung des Alanins erfolgt nach der Gleichung : $C_6H_4Cl(C_4H_5)O_4 + 2NH_3 + 2HO = C_6H_7NO_4 + NH_4Cl + C_4H_6O_2$. Bei Anwendung von Bleioxydhydrat, welches basisch-salpeters. Salz enthielt, wurden zolllange Krystalle von salpeters. Alanin, $C_6H_7NO_4$, HO, NO_5, erhalten. — Durch unmittelbare Behandlung von Chlorpropionylchlorür mit wässerigem Ammoniak bildet sich kein Alanin, sondern, wie es scheint, nur milchs. Ammoniak.

Gerbsäure. P. Bolley (1) hat Versuche über das Verhalten der Gerbsäure zu Aether mitgetheilt, deren Resultat im Wesentlichen mit den Angaben von Luboldt (2) übereinstimmt. Bei 100° getrocknete Gerbsäure bleibt in wasserfreiem Aether ganz pulverig; der überstehende Aether enthält nur 0,2 bis 0,38 pC. Säure gelöst. Versetzt man den Aether mit $^1/_2$ Volumprocent Wasser, so ballt sich die Gerbsäure; bei etwas mehr Wasser, bis zu 1 Volumprocent, zerfliefst sie zu einer dicklichen Masse, und die überstehende Flüssigkeit enthält dann 1,2 pC. Säure. Die Löslichkeit der Gerbsäure in Aether wächst also durch einen Wassergehalt desselben. Diefs Verhalten der Gerbsäure zu Aether und Wasser ist so characteristisch, dafs es zur Erkennung eines Wassergehaltes des Aethers dienen kann. Tröpfelt man mehr Wasser zu, so bilden sich endlich drei klare Schichten, von welchen die untere syrupartige (in 1 CC. 0,297 Grm. Säure

(1) Ann. Ch. Pharm. CXV, 63; Dingl. pol. J. CLVII, 380; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 733; Chem. Centr. 1860, 848; Chem. Soc. Qu. J. XIII, 325; Pharm. J. Trans. [2] II, 483. — (2) Jahresber. f. 1859, 296.

Gerbsäure.

enthaltend) bei gelindem Erwärmen sich trübt und dann sich aufbläht, indem Aether ($^2/_3$ Vol.) und Wasser ($^1/_3$ Vol.) überdestilliren. Diese syrupartige Flüssigkeit löst sich in Wasser; sie nimmt ab, wenn man zu den drei Schichten mehr Wasser zufügt. Die mittlere Schichte ist ätherhaltiges Wasser, das etwas Gerbsäure (in 1 CC. 0,082 Grm.) aufgenommen hat.

Erhitzt man nach W. Knop (1) eine Lösung von Gerbsäure in 5 bis 6 Th. Aceton zum Sieden und fügt dann unter Umschütteln so viel Ammoniak zu, dafs die Flüssigkeit stark darnach riecht, so bilden sich zwei Schichten, eine obere, aus Aceton bestehende, und eine untere, rothbraune, welche eine Auflösung von Gerbsäure-Aceton-Ammoniak, $C_{42}H_{25}NO_{26} = 2(C_{18}H_8O_{12}) + C_6H_6O_2 + NH_3$, ist. Durch wiederholte Behandlung mit absolutem Alkohol gewinnt man daraus die Verbindung als anfangs teigartige, nach längerem Trocknen über Schwefelsäure und dann über Chlorcalcium spröde, leicht zerreibliche Masse von bräunlichweifsem Pulver. Sie ist luftbeständig, löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Die Analyse gab Zahlen, welche obiger Formel entsprechen.

Rothgallussäure.

Nach R. Wagner (2) erhält man die Rothgallussäure am besten durch Erhitzen von 1 Th. trockener Gallussäure mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure und Eintropfen der abgekühlten Lösung in kaltes Wasser, wo sich ein rothbrauner, theils flockiger, theils körnig-krystallinischer Niederschlag bildet. Ersterer ist amorphe, letzterer krystallisirte Rothgallussäure; durch Schlämmen mit Wasser werden sie getrennt. Mit Chlorzink liefert die Gallussäure keine Rothgallussäure. Die krystallinischen Körner der Säure, $C_{14}H_4O_8$, sind wasserfrei, carminroth und erscheinen unter dem Mikroscop als spitze Rhomboëder. Die amorphe

(1) Chem. Centr. 1860, 278; im Ausz. Rép. chim. pure II, 372. — (2) N. Jahrb. pr. Pharm. XIII, 217; Chem. Centr. 1861, 47.

Säure, $C_{14}H_4O_8 + 2HO$, enthält 2 At. Wasser (10,58 pC.), welche bei 125° entweichen. Die Säure ist sublimirbar in zinnoberrothen prismatischen Krystallen, welche bei 125° ihr Gewicht nicht verändern. Sie ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser, ebenso in Alkohol und in Aether; in Kali und Ammoniak löst sie sich bei Luftabschlufs mit rother, bei Luftzutritt mit brauner Farbe; die alkoholische Lösung reagirt neutral. Beim Erhitzen mit Kali oder Kalk bildet sich keine Pyrogallussäure. In Barytwasser ist die Rothgallussäure unlöslich; es entsteht eine indigblaue, in Kali theilweise lösliche Masse. Mit schmelzendem Kali entsteht ein grüner oder blauer, durch Wasser violett werdender Körper. Die Rothgallussäure ist hiernach verschieden von der Rufimorinsäure, welche letztere, nach Wagner's Analyse (1), die Formel $C_{14}H_7O_8$ hat.

Moringerbsäure.

W. Delffs (2) giebt an, die Moringerbsäure Wagner's (3) verwandele sich durch blofses Umkrystalliren aus Wasser in farbloses Morin. Der demselben ursprünglich anhängende Gerbstoff sei allerdings adstringirender Natur, aber eben so wenig krystallisirbar, als andere Gerbstoffe.

Chinasäure und Abkömmlinge derselben.

C. Zwenger (4) hat in dem Kraute der Heidelbeeren (*Vaccinium Myrtillus*) Chinasäure aufgefunden. Die Thatsache, dafs das wässerige Extract verschiedener Pflanzen aus der Familie der Ericineen bei der trockenen Destillation neben Brenzcatechin auch Ericinon liefert — welcher Körper durch seine gleichzeitige Bildung mit Hydrochinon oder mit Brenzcatechin aus Chinasäure, so wie durch seine Umwandlung in Chloranil mit der Chinongruppe in naher Beziehung steht — bildete den Ausgangspunkt für die

(1) Jahresber. f. 1851, 422. — (2) N. Jahrb. pr. Pharm. XIV, 166. — (3) Jahresber. f. 1850, 528. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXV, 108; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXII, 246; Chem. Centr. 1860, 912; Rép. chim. pure III, 73.

Chinasäure und Abkömmlinge derselben.

Aufsuchung der Chinasäure in der oben genannten Pflanze. Zur Gewinnung der Säure wird die frische (im Mai gesammelte) Pflanze mit Wasser unter Zusatz von Aetzkalk ausgekocht und aus dem verdampften Auszug der chinas. Kalk mit Weingeist gefällt. Der klebrige Niederschlag wird unter Zusatz von etwas Essigsäure in Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit neutralem essigs. Blei ausgefällt und das mittelst Schwefelwasserstoff vom Blei befreite Filtrat zum Syrup verdampft. Nach mehrtägigem Stehen schiefst chinas. Kalk an. Die aus dem gereinigten Kalksalz abgeschiedene Säure besafs die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_{12}$ und alle Eigenschaften der Chinasäure; sie lieferte beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon und das Barytsalz gab bei der trockenen Destallation neben Hydrochinon auch Brenzcatechin. Einige Körbe Heidelbeerkraut liefern über 2 Loth Chinasäure.

O. Hesse (1) hat, im Anschlufs an seine frühere Arbeit (2), weitere Beiträge zur Kenntnifs der Chinasäure und ihrer Derivate geliefert. — Die wässerige Lösung der Chinasäure, wie des Kalksalzes, dreht die Ebene des polarisirten Lichts nach Links, und zwar bei der krystallisirten Säure am stärksten, wenn die Auflösung in der Kälte stattgefunden hat. Bedeutender sind die Verschiedenheiten in der optischen Wirkung der krystallisirten und der geschmolzenen Säure. Der Schmelzpunkt der krystallisirten Chinasäure liegt corrigirt bei 161°,6. Ein zufällig beim raschen Verdampfen von chinas. Kali mit Eisenchlorid in chromoxydfarbenen Blättchen erhaltenes chinas. Eisenoxyd zeigte bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{28}H_{21}Fe_2O_{24}$, wonach Hesse das Salz als die Verbindung eines neutralen mit einem basischen chinas. Salze von der allgemeinen Formel $C_{14}H_{11}MO_{12} + C_{14}H_{10}M_2O_{12}$ betrachtet. — Zur

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIV, 292; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 377, 385; Rép. chim. pure III, 12. — (2) Jahresber. f. 1859, 301, 304.

Chinasäure und Abkömmlinge derselben.

Darstellung der durch Einwirkung von Brom auf wässerige Chinasäure entstehenden Carbohydrochinonsäure ist es vortheilhaft, die Flüssigkeit so lange mit kohlens. Bleioxyd zu versetzen, bis es sich nicht mehr mit stürmischer Gasentwickelung zu Bromblei umsetzt, und die im Wasserbad zum Syrup verdampfte Flüssigkeit 2- bis 3mal mit dem 5fachen Vol. Aether zu behandeln. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird die rückbleibende Säure mit Thierkohle behandelt und einigemal aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Sie schmilzt bei 207^0 (corrigirt) und zersetzt sich in höherer Temperatur in Kohlensäure und Hydrochinon : $C_{14}H_6O_8 = C_2O_4 + C_{12}H_6O_4$. Die wässerige Lösung der Säure wird durch Brechweinstein graugelb, durch Leim aber nicht gefällt. Bei Gegenwart von zweifach-kohlens. Kalk färbt sich die Lösung dunkel, unter Bildung eines schwarzen, mit Säuren brausenden Niederschlags; Eisenchlorid ruft dann noch die den carbohydrochinons. Salzen eigenthümliche, anfangs violette, bei mehr Eisenchlorid chromgrüne Färbung hervor. Die wässerige Lösung des Kalisalzes wird an der Luft braun; das Ammoniaksalz erhält man auch neben braunen Substanzen beim Einleiten von Ammoniak in die ätherisch-alkoholische Lösung der Säure in concentrisch gruppirten Prismen. Der Aethyläther, $C_{18}H_{10}O_8 = C_{14}H_5(C_4H_5)O_8$, wird erhalten durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit salzs. Gas, Abdestilliren des Alkohols, Schütteln des Rückstandes mit Aether und Behandeln der nach dem Verdunsten des Aethers bleibenden braunen Krystallmasse mit heifsem Weingeist, unter Zusatz von kohlens. Natron; Aether entzieht nun der erkalteten Flüssigkeit die Verbindung; sie bildet farblose Prismen, welche in kochendem Wasser schmelzen, bevor sie sich lösen; die neutrale wässerige Lösung wird durch essigs. Blei, durch Quecksilberchlorid und Silberlösung gefällt. Hesse betrachtet demnach die Carbohydrochinonsäure als einbasisch. — Beim Eintragen von Bleihyperoxyd in eine erwärmte wässerige

Chinasäure und Abkömmlinge derselben.

Lösung von Chinasäure entwickelt sich Kohlensäure. Aether entzieht dann dem basisch-chinas. Bleioxyd enthaltenden Verdampfungsrückstand Hydrochinon. Im günstigsten Fall wird bei dieser Reaction $^1/_8$ der Chinasäure zersetzt nach der Gleichung : $C_{14}H_{12}O_{12} + O_2 = C_{12}H_6O_4 + C_2O_4 + 6\,HO$. — In verdünnter wässeriger Phosphorsäure löst sich die Chinasäure ohne Zersetzung. Beim Verdampfen beginnt bei einer gewissen Concentration reichliche Gasentwickelung und die braune Lösung enthält dann eine gepaarte Säure, deren lösliches Kalksalz beim Stehen theils krystallinisch, theils amorph sich ausscheidet. Das neutrale Kalksalz giebt mit essigs. Blei einen weifsen, leicht unter Chinonentwickelung zersetzbaren Niederschlag. Hesse nennt die gepaarte Säure *Phosphohydrochinonsäure*, mit der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{12}H_7PO_{10}$, des Kalksalzes $C_{12}H_6CaPO_{10}$; ihre Bildung erklärte sich dann nach der Gleichung : $C_{14}H_{12}O_{12} + PH_3O_8 = C_{12}H_7PO_{10} + C_2O_2 + 8\,HO$. — Aetzkalk färbt sich mit feuchten Chinonkrystallen in Berührung schön indigblau (1); beim Zerreiben entsteht ein blaues, Kupferglanz annehmendes Pulver; bei Zusatz von Wasser bildet sich eine schwarzgrüne, allmälig mifsfarbig werdende Lösung. Kalihydrat verhält sich ähnlich. Aus heifsem Jodäthyl krystallisirt das Chinon in schönen Blättchen; erst nach langem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 118° zeigt sich eine Einwirkung, bei welcher lange weifse Krystalle entstehen. Das trockene Chinon schmilzt bei 115°,7 und erstarrt krystallinisch bei 115°,2; es verbindet sich nicht, wie Hydro-

(1) W. Knop (Chem. Centr. 1860, 395) macht auf die Aehnlichkeit des Verhaltens des Chinons und der Gerbsäure zu Kalkmilch aufmerksam und bemerkt, dafs die Gerbsäure mit der Formel $C_{54}H_{24}O_{36}$ nach der Gleichung $C_{54}H_{24}O_{36} + 4\,HO = 3\,C_{14}H_8O_{12} + C_{12}H_4O_4$ Gallussäure und die Zersetzungsproducte des Chinons liefern könne. Auch habe Stenhouse (Jahresber. f. 1854, 660) aus mehreren gerbstoffhaltigen Pflanzen durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon erhalten.

Chinasäure und Abkömmlinge derselben.

chinon, mit Schwefelsäure. — Das *Hydrochinon* schiefst aus Wasser in farblosen rhombischen Krystallen an, von der Combination $\infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . P . 0P$; sie lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, sublimiren theilweise, schmelzen bei 177°,5 und erstarren krystallinisch bei 163°. Die wässerige Lösung zeigt keine Wirkung auf das polarisirte Licht. In Dampfform durch ein schwachglühendes Glasrohr getrieben, zerfällt es in Chinon und Wasserstoff. Durch concentrirte Salpetersäure wird es fast vollständig in Oxalsäure, durch Salzsäure und chlors. Kali in Tetrachlorchinon (Chloranil) umgewandelt; aus schwefligs. Alkalien krystallisirt es unverändert, bisweilen jedoch in schwefelgelben Rhomboëdern oder langen vierseitigen Säulen, ähnlich den Schwefelwasserstoffverbindungen des Hydrochinons. Mit den Dämpfen von wasserfreier Schwefelsäure in Berührung zerfliefst das Hydrochinon zu einer gepaarten Säure, deren Kalisalz (aus der freien Säure bereitet, welche durch Zersetzung des in Wasser und Alkohol löslichen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten wird) in farblosen, monoklinometrischen Prismen oder in plattgedrückten spitzen Nadeln von der Formel $C_{24}H_{13}KS_4O_{22}$ krystallisirt. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und in heifsem Weingeist; die Lösung färbt sich mit Eisenchlorid vorübergehend dunkelblau und wird durch ammoniakalische Bleilösung weifs, durch Silberlösung unter Reduction von Silber gefällt. Hesse nennt die nicht analysirte Säure ($C_{24}H_{14}S_4O_{22}$) dieses Salzes *Disulfodihydrochinonsäure*. Ihre Bildung erklärt er nach der Gleichung : $2C_{12}H_6O_4 + 2S_2O_6 (+ 2HO) = C_{24}H_{14}S_4O_{22}$. — *Tetrachlorchinon* (aus Carbolsäure dargestellt) löst sich in rauchender Schwefelsäure, sowie in einem erwärmten Gemisch von gleichen Theilen concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure ohne Veränderung auf. Wird es mit trockenem essigs. Silber vermischt nach der Befeuchtung mit etwas Aether in einem Glasrohr auf 100° erhitzt, so entsteht, neben Chlorsilber, eine durch Aether ausziehbare gelbbraune krystallinische

Chinasäure und Abkömmlinge derselben.

Verbindung, welche sich theilweise in Wasser mit purpurvioletter Farbe löst. Hesse nimmt an, es bilde sich, nach der Gleichung : $C_{12}Cl_4O_4 + 2C_4H_3AgO_4 = 2AgCl + C_8H_6O_6 + C_{12}Cl_2O_6$, neben Essigsäureanhydrid wasserfreie *Dichlorchinoylsäure*, $C_{12}Cl_2O_6$ (Erdmann's Chloranilsäure). Mit Alkohol befeuchtetes Tetrachlorchinon löst sich in der Wärme in verdünnter Natronlauge auf; aus der Lösung krystallisirt chloranils. Natron, $C_{12}Cl_2Na_2O_8 + 8HO$, welches nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser dunkelcarmoisinrothe Nadeln bildet; das in Wasser und in Alkohol mit Purpurfarbe lösliche Salz verpufft beim Erhitzen unter Abscheidung von Kohle. Das Barytsalz, $C_{12}Cl_2Ba_2O_8 + 6HO$, ist ein krystallinisches rehfarbenes Pulver, welches bei 100° 2 Atome und zwischen 100 bis 170° die andern 4 At. Wasser verliert. Die aus dem Natronsalze durch Salzsäure abgeschiedene Chloranilsäure ist in rauchender Schwefelsäure ohne Veränderung löslich und wird auch von schwefliger Säure nicht zersetzt. Mit Zink und Salzsäure in Berührung findet kein Austausch des Chlors gegen Wasserstoff statt. Mit wasserfreiem Anilin bildet das Tetrachlorchinon nach der Gleichung : $2C_{12}Cl_4O_4 + 5C_{12}H_7N = C_{84}H_{31}Cl_4N_5O_8 + 4HCl$, braunschwarze Krystalle von *Dichlorchinoylpentaphenylamid*, $\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_5 \\ (C_{12}Cl_2O_4'')_2,\ H \\ H_5\end{matrix}\right\}N_5$, welche man durch Behandlung mit heifsem Benzol von einer darin unlöslichen verwandten Verbindung trennt; die Krystalle sind sublimirbar und unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Aether, Salzsäure und in Alkalien. — Leitet man durch ein erwärmtes Gemisch von Tetrachlorchinon mit 20 Th. Alkohol von 92 pC. anhaltend schweflige Säure, so löst sich ersteres auf und heifses Wasser fällt dann einen, aus Benzol in farblosen, oft zolllangen Blättern krystallisirenden Körper von der Formel $C_{28}H_8Cl_8O_8$. Hesse betrachtet ihn als *Ditetrachloräthylhydrochinon* (Biquadrichloräthylhydrochinon) = $C_{12}H(C_4H_5)Cl_4O_4$

Chinasäure und Abkömmlinge derselben.

$+ C_{12}H_2Cl_4O_4$. Seine Bildung erfolge nach der Gleichung: $2C_{12}Cl_4O_4 + C_4H_6O_2 + 2HO + 2S_2O_4 = C_{24}H_3(C_4H_5)Cl_8O_8 + 2S_2O_6$. Die Form der Krystalle ist rhombisch und zeigt die Combination $\infty \breve{P} \infty \,.\, \infty P \,.\, m \breve{P} \infty$. Die Verbindung schmilzt bei 236°, sublimirt fast unverändert schon bei 210°, löst sich leicht in Aether und Alkohol, kaum in Wasser und schwefligs. Salzen, leicht in heifsem Benzol und Essigsäure. Die alkoholische Lösung wird nach einiger Zeit sauer, braun und scheidet endlich schwarze, metallglänzende Prismen ab; mit unterchlorigs. Natron versetzt bilden sich darin grüne Krystalle und dann Tetrachlorchinon. Mit Aetzkalk erzeugt die Verbindung beim Benetzen mit einem Tropfen Wasser eine schöne grüne Färbung. — Beim Einleiten von schwefliger Säure in ein Gemisch von Tetrachlorchinon und Eisessig, Verdampfen der Lösung und Sublimation des Rückstandes erhält man, nach der Gleichung: $2C_{12}Cl_4O_4 + C_4H_4O_4 + 2HO + 2S_2O_4 = C_{24}H_3(C_4H_3O_2)Cl_8O_8 + 2S_2O_6$, das in ähnlicher Weise wie die vorhergehende Verbindung constituirte *Ditetrachloracetylhydrochinon*, in farblosen, bei 230° schmelzbaren Blättchen, welche sich leicht in Aether, Alkohol, heifsem Benzol und concentrirter Essigsäure, aber kaum in Wasser lösen. — Eine heifs filtrirte Lösung von Tetrachlorchinon in concentrirtem wässerigem zweifach-schwefligs. Kali scheidet anfangs weifse, dann gelbe Krystalle in grofser Menge ab. Diese Krystalle sind *thiochrons. Kali*, $C_{10}H_4K_4S_8O_{28} + 5HO$. Sie werden durch Waschen mit kaltem Wasser, mehrmaliges Auskochen mit verdünntem Alkohol, Umkrystallisiren des gelben Rückstandes aus Wasser und nochmaliges Auskochen mit verdünntem Alkohol, bis letzterer mit Eisenchlorid keine blaue Färbung mehr giebt, rein erhalten. Die Form der schwefelgelben, glasglänzenden Krystalle ist rhombisch und zeigt die Flächencombination $\infty \breve{P} \infty \,.\, \infty \bar{P} \infty \,.\, \breve{P} \infty$. Der 7,28 pC. betragende Wassergehalt entweicht langsam über Schwefelsäure, leicht bei 120°. Das Salz ist leicht löslich in siedendem Wasser,

Chinasäure und Abkömmlinge derselben.

unlöslich in Alkohol. Die neutrale wässerige Lösung wird durch Baryt- und Bleisalze amorph gefällt; mit Eisenchlorid, sowie mit wenig kalter Kalilauge färbt sie sich braunroth. Das unter Zusatz von etwas Ammoniak ausgefällte Barytsalz, $C_{10}H_4Ba_4S_8O_{28} + BaO + HO$, ist ein blaſsgelbes, bei 150° zersetzbares, in Salzsäure lösliches Pulver. Die freie Säure läſst sich aus dem Bleisalz durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff nicht rein darstellen. Hesse betrachtet sie als eine vierbasische Säure von der Formel : $C_{10}H_8S_8O_{28}$. Ihre Bildung erklärt er aus der Gleichung : $C_{12}Cl_4O_4 + 4S_2HKO_6 + 4HO = C_{10}H_4K_4S_8O_{28} + 4HCl + C_2O_4$. — Versetzt man die auf 60 bis 70° erwärmte Lösung des thiochrons. Kalis tropfenweise mit Kalilauge, bis die blutrothe Farbe in eine dunkelgelbe übergegangen ist, so erstarrt sie zu einem gelben Krystallbrei, während die Mutterlauge schwefligs. Kali enthält. Die gelben, mit kaltem Wasser ausgewaschenen und im Exsiccator getrockneten Krystalle, das *euthiochrons. Kali*, haben die Formel : $C_{10}HK_3S_4O_{16} + HO$. Bei 130° werden sie wasserfrei. Das Salz bildet citrongelbe vierseitige mikroscopische Prismen; es ist unlöslich in Alkohol, leichtlöslich in Wasser und daraus durch Kalilauge unverändert fällbar. Die Lösung wird durch Kalk-, Blei- und Silbersalze ochergelb gefällt und durch Eisenchlorid braun gefärbt. Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure fällen aus der Lösung das zinnoberrothe oder orangerothe, in heiſsem Wasser leicht lösliche saure euthiochrons. Kali von der Formel : $C_{30}H_7K_8S_{12}O_{51} = 2\,C_{10}HK_3S_4O_{16} + C_{10}H_2K_2S_4O_{16} + 3\,HO$. Beide Kalisalze verbrennen beim Erhitzen unter Funkensprühen. Das Silbersalz hat bei 110° getrocknet die Formel : $C_{10}HAg_3S_4O_{16}$. Das im Exsiccator getrocknete Barytsalz ist $C_{10}HBa_3S_4O_{16} + 3\,HO$; bei 100° verliert es 1 At. Wasser. Die durch Zersetzung des Silbersalzes mittelst Salzsäure erhaltene *Euthiochronsäure*, $C_{10}H_4S_4O_{16} + 6\,HO$, bildet gelbe Prismen und Blättchen, welche sich leicht in Wasser und Alkohol mit braungelber Farbe,

Chinasäure und Abkömmlinge derselben.

aber nicht in Aether lösen. Die Bildung der Säure erfolgt aus der Thiochronsäure nach der Gleichung : $C_{10}H_8S_8O_{28} = C_{10}H_4S_4O_{16} + 2S_2H_2O_6$. Schwefelsäure entsteht dabei nicht. Durch Ammoniak, concentrirte Schwefelsäure oder Brom wird aus thiochrons. Kali keine Euthiochronsäure erzeugt. — Aus einer Auflösung von Tetrachlorchinon in concentrirtem wässerigem zweifach-schwefligs. Ammoniak scheiden sich beim Erkalten farblose Krystalle ab, welche lufttrocken nach der Formel : $C_{12}H_2Cl_2(NH_4)_2S_4O_{14} + 4HO$ zusammengesetzt sind; bei 100° werden sie wasserfrei. Sie sind das Ammoniaksalz einer von Hesse *Disulfodichlorsalicylsäure* genannten Säure, welche sich als Sulfosalicylsäure betrachten läfst, in der ein Theil des Wasserstoffs durch Chlor, Kohlensäure aber durch Schwefelsäure ersetzt ist. Dieses Ammoniaksalz entsteht nach der Gleichung : $C_{12}Cl_4O_4 + 2[S_2H(NH_4)O_6] + 2S_2O_4 + 2HO = C_{12}H_2Cl_2(NH_4)_2S_4O_{14} + 2HCl + 2S_2O_6$; das Salz bildet glasglänzende Blättchen und Nadeln, ist leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol und sehr schwer löslich in wässerigem zweifach-schwefligs. Ammoniak; die neutrale Lösung färbt sich mit Eisenchlorid prachtvoll indigblau. Das Kalisalz dieser Säure, $C_{12}H_2Cl_2K_2S_4O_{14} + 4HO$, bildet sich neben thiochrons. Kali, beim Behandeln von Tetrachlorchinon mit zweifach-schwefligs. Kali; es ist in den alkoholischen Flüssigkeiten enthalten, welche man bei der Reinigung des thiochrons. Kali's erhält; es bildet glasglänzende weifse Blättchen, rhombische Combinationen $\infty \breve{P} \infty \,.\, \infty P \,.\, \bar{P} \infty$. Das unter Zusatz von etwas Ammoniak aus dem Ammoniak- oder Kalisalz ausgefällte Bleisalz, $C_{12}H_2Cl_2Pb_2S_4O_{14} + 4PbO + 2HO$, ist ein gelber amorpher Niederschlag. Die aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff abgeschiedene freie Säure ist eine farblose, mit Eisenchlorid blau werdende, beim Verdampfen unter Bräunung und Schwefelsäurebildung sich zersetzende Lösung. — Hesse knüpft an vorstehende Untersuchungen noch einige theoretische Betrachtungen

Chinasäure und Abkömmlinge derselben.

über die Constitution der Chinasäure und ihrer Derivate, über die nahen Beziehungen der Carbohydrochinonsäure, $C_{14}H_6O_8$, zur Benzoësäure, Salicylsäure und Gallussäure, über ihre wahrscheinliche Identität mit der Kaffeesäure u. s. w. Bezüglich der als einbasisch betrachteten Chinasäure erwähnt er, sie sei fähig, mehr als 1 At. Wasserstoff gegen Metall auszutauschen, wie das Kupfersalz, $C_{14}H_{10}Cu_2O_{12}$, und das Bleisalz, $C_{14}H_8Pb_4O_{12}$, darlege; beim Schmelzen verwandle sie sich unter Austreten von 2 At. Wasser in das indifferente Chinid, $C_{14}H_{10}O_{10}$. Auch das Kalksalz gebe diese, nicht als Krystallwasser zu betrachtenden beiden Atome Wasser ab, und bei gewissen Oxydationsprocessen verliere die Chinasäure 6 At. zu ihrer Constitution gehörenden Wassers. Er stellt demgemäfs für die Chinasäure, für ihr basisches Bleisalz, die Hydrochinonsäuren, die Thiochronsäure und Euthiochronsäure die nachstehenden Formeln als rationelle auf :

Chinasäure	Bas. chinas. Bleioxyd	Sulfodihydrochinonsäure	Disulfodihydrochinonsäure	Thiochronsäure	Euthiochronsäure
$\left.\begin{array}{c}H'\\C_2O_2''\\C_{12}H_5O_4'\\H_2''\\H_2''\\H_2''\end{array}\right\}O_6.$	$\left.\begin{array}{c}Pb'\\C_2O_2''\\C_{12}H_5O_4'\\HPb''\\HPb''\\HPb''\end{array}\right\}O_6.$	$\left.\begin{array}{c}H'\\C_{12}H_5O_4'\\C_{12}H_5O_4'\\H'\\S_2O_4''\\H_2''\\H_2''\end{array}\right\}O_6.$	$\left.\begin{array}{c}H'\\C_{12}H_5O_4'\\C_{12}H_5O_4'\\H'\\S_2O_4''\\S_2O_4''\\H_2''\end{array}\right\}O_6.$	$\left.\begin{array}{c}3\ H'\\C_{10}H_4O_4''''\\4\ S_2O_4''\\H'\end{array}\right\}O_8.$	$\left.\begin{array}{c}2\ H'\\C_{10}HO_2'''\\2\ S_2O_4''\\H\end{array}\right\}O_6.$

Salicylsäure und Abkömmlinge derselben.

H. Kolbe und E. Lautemann (1) entwickeln in ausführlicher, keinen Auszug gestattender Weise ihre Ansicht über die Constitution und Basicität der Salicylsäure. Sie kommen zu dem Schlufs, dafs dieselbe, wie die Milchsäure, mit den analogen Formeln :

$$HO\ .\ C_4\left\{\begin{array}{c}H_4\\HO_2\end{array}\right\}[C_2O_2],\ O \qquad HO\ .\ C_{12}\left\{\begin{array}{c}H_4\\HO_2\end{array}\right\}[C_2O_2],\ O$$

Oxyäthylkohlensäure (Milchs.) Oxyphenylkohlensäure (Salicyls.)

(1) Ann. Ch. Pharm. CXV, 157; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXII, 200; Chem. Centr. 1860, 918; Ann. ch. phys. [3] LX, 365; Rép. chim. pure II, 469.

Salicylsäure und Abkömmlinge derselben.

einbasisch sei. Wir theilen hier nur das Thatsächliche ihrer Untersuchungen über Salicylsäure und verwandte Verbindungen mit. — *Chlorsalylsäure* nennen Kolbe und Lautemann die schon von Chiozza (1) aus dem Product der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Salicylsäure durch Zersetzung mit Wasser dargestellte (und für Chlorbenzoësäure gehaltene, aber wie schon Limpricht und Uslar (2) fanden nur damit isomere) Säure. Der durch Destillation von 3 Th. (2 Aeq.) Phosphorsuperchlorid mit 1 Th. (1 Aeq.) trockener Salicylsäure erhaltene ölartige Körper besteht nach der Rectification und Auffangen des zwischen 240 und 270° übergehenden Antheils aus drei Chlorverbindungen, dem Chlorsalylsäurechlorid, $C_{14}H_4O_2Cl_2$, dem Salicylsäurechlorid, $C_{14}H_5O_4Cl$ und dem Chlorsalyltrichlorid, $C_{14}H_4Cl_4$. Die beiden ersteren zerfallen mit siedendem Wasser in Salzsäure einerseits und in Chlorsalylsäure und Salicylsäure andererseits. Eine reichlichere Ausbeute an Chlorsalylsäurechlorid erhält man durch Destillation von Phosphorsuperchlorid mit salicyls. Natron in obigem Aequivalentverhältnifs. Das über 240° übergehende, nur wenig Salicylsäurechlorid enthaltende Rectificat liefert beim Kochen mit Wasser Chlorsalylsäure, welche nach einmaligem Umkrystallisiren frei von Salicylsäure ist. Die Chlorsalylsäure, $C_{14}H_5ClO_4$, ist eine aus weifsen seideglänzenden Nadeln bestehende Krystallmasse, welche sich mit Eisenchlorid nicht färbt, wohl aber damit, wie die Chlorbenzoësäure, einen gelben Niederschlag giebt. Sie wird so wenig wie diese durch kochende Kalilauge zersetzt; beim Schmelzen mit Kalihydrat liefern beide Salicylsäure. Die Chlorsalylsäure schmilzt bei 140° und löst sich bei 0° in 881 Th. Wasser; die Chlorbenzoësäure schmilzt dagegen bei 152° und löst sich bei 0° in 2840 Th. Wasser (3). Beide Säuren ver-

(1) Jahresber. f. 1852, 493. — (2) Jahresber. f. 1857, 384. — (3) Kolbe und Lautemann ermittelten die Löslichkeit obiger und

Salicylsäure und Abkömmlinge derselben.

halten sich sehr verschieden gegen Natriumamalgam. Der Chlorsalylsäure wird beim Erhitzen der wässerigen Lösung mit Natriumamalgam sehr leicht das Chlor entzogen, unter Bildung von Salylsäure; die Chlorbenzoësäure erleidet damit kaum eine Veränderung. Die mit der Benzoësäure isomere *Salylsäure*, $C_{14}H_6O_4$, ist nicht direct aus der Salicylsäure darstellbar, obwohl sie zu letzterer in demselben Verhältnifs steht, wie die Propionsäure zur Milchsäure. Sie entsteht weder beim Erhitzen von Salicylsäure mit Jodwasserstoffsäure, oder mit Jodwasserstoffsäure und Zinnchlorür, noch mit Jodphosphor, wohl aber, wie schon erwähnt, aus Chlorsalylsäure durch Austausch des Chlors gegen Wasserstoff mittelst Natriumamalgam (1). Digerirt man die wässerige Lösung der Chlorsalylsäure 12 bis 24 Stunden lang bei 100° mit Natriumamalgam und vermischt dann die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure, so scheidet sich Salylsäure als krystallinisch-flockige Masse ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser rein ist. Die Salylsäure bildet stets nur sehr kleine Krystallnadeln, welche unter dem Mikroscop nie die gezackte Form der Benzoësäure zeigen. Sie ist flüchtiger als diese, leicht mit Wasser destillirbar, dabei nach Benzoësäure riechend, und sublimirt in dünnen schillernden Krystallblättchen. Sie löst sich in Alkohol, besonders leicht in Aether. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt der ungelöste Theil zu einem klaren, sich dann ebenfalls rasch lösenden Oel; beim Erkalten trübt sich die Lösung milchig und wird erst nach der Bildung der

der später zu erwähnenden Säuren durch Titrirung ihrer bei 0° gesättigten Lösungen mittelst verdünnter (in 1000 CC. 31 Grm. NaO enthaltender) Natronlauge. Die in der Siedehitze mit nur wenig überschüssiger Säure bereitete Lösung wurde vor der Titrirung 18 Stunden lang in Eis und Wasser gestellt und dann rasch abfiltrirt. — (1) Auch Salicylsäure erleidet, nach einer vorläufigen Angabe von Kolbe und Lautemann, durch Natriumamalgam eine Zersetzung.

Salicylsäure und Abkömmlinge derselben.

Krystallflocken wieder klar. Ihr Schmelzpunkt (119°) fällt mit dem der Benzoësäure (121°) nahe zusammen. 1 Th. Salylsäure löst sich bei 0° in 237 Th. (1 Th. Benzoësäure in 607° Th., 1 Th. Salicylsäure in 1087 Th.) Wasser. Mit Eisenchlorid giebt sie einen gelblichen, dem benzoës. Eisenoxyd ähnlichen Niederschlag. *Salyls. Baryt*, $C_{14}H_5O_3,BaO + 2HO$, *salyls. Kalk*, $C_{14}H_5O_3$, $CaO + 3HO$, bilden harte warzige Krystallgruppen und sind löslicher als die entsprechenden und gleichen Wassergehalt zeigenden benzoës. Salze. *Salyls. Zinkoxyd* ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt bei langsamem Verdunsten unter dem Mikroscop den Eisblumen ähnlich. Benzoësäure bildet mit kohlens. Zinkoxyd gekocht eine gelatinöse, kaum krystallinische Masse. Beim Kochen von Salylsäure mit kohlens. Silberoxyd bildet sich ein in Blättchen krystallisirendes Salz, dessen Zusammensetzung annähernd für die Formel: $AgO, 2C_{14}H_5O_3 + HO$ spricht. — Das (schon oben erwähnte) *Chlorsalyltrichlorid*, $C_{14}H_4Cl_4 = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2Cl_2], Cl$, bleibt bei wiederholter Behandlung des rohen Chlorsalylsäurechlorids mit heifsem Wasser und Kalilauge als hellgelbe Flüssigkeit zurück, welche nach dem Trocknen über Chlorcalcium farblos überdestillirt und dann zu einer Krystallmasse erstarrt. Dasselbe schmilzt bei 30°, siedet bei 260° und hat im flüssigen Zustande das spec. Gew. 1,51. Mit Wasser längere Zeit auf 150° erhitzt verwandelt es sich in Salzsäure und in Chlorsalylsäure.

Mit überschüssigem Phosphoroxychlorid liefert trockenes salicyls. Natron unter heftiger Reaction Salzsäure und einen in hoher Temperatur übergehenden zähflüssigen Körper, aus welchem sich beim Stehen an der Luft tafelförmige Krystalle abscheiden, während die Mutterlauge nach Phenyloxydhydrat riecht. Die Krystalle sind in Wasser, Alkohol und in Alkalien unlöslich, aber löslich in Aether. Nach seiner Zusammensetzung $C_{26}H_8O_4 = C_{14}H_3O_3 + C_{12}H_5O$ wird dieser Körper von Kolbe und Laute-

Salicylsäure und Abkömmlinge derselben.

mann als der Phenyläther einer neuen Säure, der *Lasylsäure*, $C_{14}H_4O_4$, betrachtet. — Beim Eintröpfeln von Jodtinctur in eine kalte wässerige Lösung von salicyls. Baryt, $C_{14}H_4Ba_2O_6$ (welches Salz von Kolbe und Lautemann als baryumsalicyls. Baryt = BaO, $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\Ba\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$, betrachtet wird), bis die gelbe Farbe des Jods nicht mehr verschwindet, bilden sich mehrere Jodsalicylsäuren (mit 1, 2 und 3 At. Jod), welche auf Zusatz von Salzsäure neben unveränderter Salicylsäure niederfallen. Eine Trennung derselben durch Behandlung mit Wasser gelingt nicht, obwohl ihre Löslichkeit mit zunehmendem Jodgehalt geringer wird. Einem geschmolzenen Gemenge von 1 Aeq. trockener Salicylsäure und 2 Aeq. Jod entzieht wässeriges Kali mehrere Jodsalicylsäuren, und es bleibt ein rother, dem amorphen Phosphor ähnlicher Körper, welcher unlöslich ist in Wasser, Alkohol, Aether, Alkalien und in Säuren, sich mit rauchender Schwefelsäure nicht verändert, aber in Schwefelkohlenstoff sich mit rother Farbe löst. Nach seiner Zusammensetzung, $C_{14}H_8J_2O_5$, ist er wasserfreie Dijodsalicylsäure.

Bezüglich der (schon im Jahresber. f. 1859, 309 erwähnten) Bildungsweise der Salicylsäure aus Phenyloxydhydrat theilen Kolbe und Lautemann das Genauere mit. Leitet man trockene Kohlensäure in erwärmtes reines Phenyloxydhydrat, unter Zusatz von kleinen Stücken Natrium, so löst sich letzteres unter lebhafter Wasserstoffentwickelung auf. Zuletzt erhält man bei vorsichtigem Verfahren einen steifen weißen Brei, welcher salicyls. Natron, phenyloxydkohlens. Natron und unverändertes Phenyloxyd enthält. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure zerfällt die Phenyloxydkohlensäure unter Kohlensäureentwickelung. Die freigemachte, größtentheils im Phenyloxydhydrat gelöste Salicylsäure entzieht man letzterem am besten durch wiederholtes Schütteln mit concen-

Salicylsäure und Abkömmlinge derselben.

trirtem wässerigem kohlens. Ammoniak; die erhaltene Lösung wird eingekocht, bis sie schwach sauer reagirt, von ausgeschiedenem Harz abfiltrirt und mit Salzsäure vermischt, wo sich die durch Umkrystallisiren mit etwas Thierkohle zu entfärbende Salicylsäure ausscheidet. Sie schmilzt bei 159°, erstarrt bei 157°, färbt sich mit Eisenchlorid violett und besitzt überhaupt alle Eigenschaften der Salicylsäure. Sie entsteht auch (und in dieser Beziehung ist die frühere Angabe zu berichtigen) beim Einleiten von Kohlensäure in eine erwärmte Lösung von Phenyloxydnatron in Phenyloxydhydrat, obwohl in weit geringerer Menge. — Bei Anwendung von reinem (bei 203° siedendem) Kresyloxydhydrat erhielten Kolbe und Lautemann die der Salicylsäure homologe *Kresotinsäure*, $C_{16}H_8O_6$. Sie krystallisirt in grofsen Prismen, ähnlich wie die Salicylsäure, ist aber schwerer löslich in Wasser, färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violett, schmilzt bei 153°, erstarrt bei 144° (eine Mischung beider Säuren besitzt einen niedrigeren Schmelzpunkt) und liefert, mit Aetzbaryt destillirt, Kresyloxydhydrat. — In ganz gleicher Weise bildet sich aus reinem (bei 230° siedendem) Thymyloxydhydrat (1) die *Thymotinsäure*, $C_{22}H_{14}O_6$. Diese Säure, welche am besten durch Destillation mit Wasser gereinigt wird, ist sehr schwerlöslich in Wasser, daraus in feinen langen Nadeln krystallisirend. Sie schmilzt bei 120°, dehnt sich beim Erstarren aus, verbreitet beim Kochen mit Wasser stechend riechende Dämpfe und färbt sich mit Eisenchlorid erwärmt nach und nach, das Ammoniaksalz sogleich, schön blau. Sie ist unverändert sublimirbar und spaltet sich beim Erhitzen mit Aetzbaryt in Kohlensäure und Thymyloxydhydrat. Das Blei-, Kupfer- und Silbersalz sind flockige Niederschläge, das Barytsalz krystallisirt in grofsen Tafeln oder dünnen Blättchen. — Kolbe und Lautemann

(1) Jahresber. f. 1853, 518; f. 1856, 615 ff.

nehmen an, die Phloretinsäure, $C_{18}H_{10}O_6$, gehöre mit der Salicyl-, Kresotin- und Thymotinsäure derselben homologen Reihe einbasischer Säuren an.

Salicylsäure und Abkömmlinge derselben.

A. Kekulé (1) untersuchte ebenfalls das Verhalten der Salicylsäure und des Gaultheriaöls zu Phosphorsuperchlorid. Er fand, dafs beim Erhitzen einer Mischung derselben auf 180 bis 200°, zur Verjagung des Phosphoroxychlorids und überschüssigen Phosphorsuperchlorids (1 Mol. Gaultheriaöl zersetzt nur 1 Mol. PCl_5), ein Product erhalten wird, welches die von Drion (2) angegebenen Eigenschaften besitzt und mit Wasser zersetzt nur Salicylsäure, aber keine Monochlorbenzoësäure giebt. Bei der Destillation liefert dasselbe noch unter 280°, im Widerspruch mit den Angaben Couper's (3), in Uebereinstimmung mit denen Chiozza's (4), ein gechlortes Benzoylchlorid, welches sich mit Wasser oder Alkalien unter Bildung einer gechlorten Benzoësäure zersetzt, mit Ammoniak ein gechlortes Benzamid und mit Alkohol einen gechlorten Benzoëäther giebt. Dieses Chlorid steht zur Salicylsäure in demselben Verhältnifs, wie das Chlorpropionylchlorid (Lactylchlorid) zur Milchsäure. Es besitzt indessen keine constante Zusammensetzung, so wenig wie die daraus gewonnenen Producte, und wird bei jeder Rectification reicher an Chlor. Das sich bei seiner Bildung erzeugende Phosphoroxychlorid enthält nicht unbedeutende Mengen von Phosphorchlorür. Das bei der ersten Destillation erhaltene, nicht rectificirte Chlorid liefert nur einfach gechlorte Verbindungen. Durch Zersetzung mit Wasser oder Kali entsteht *Monochlorbenzoësäure*, $C_{14}H_5ClO_4$ (Chlorsalylsäure). Das Kalksalz, $C_{14}H_4ClCaO_4 + H_2O_2$, ist schwerlöslich in kaltem Wasser, ebenso das Barytsalz, $C_{14}H_4ClBaO_4 + H_2O_2$;

(1) Bull. Acad. de Belgique [2] X, Nr. 8; Ann. Ch. Pharm. CXVII, 145; im Ausz. Instit. 1861, 121; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 37; Chem. Centr. 1861, 348. — (2) Jahresber. f. 1854, 423. — (3) Jahresber. f. 1858, 266. — (4) Jahresber. f. 1852, 493.

Salicylsäure und Abkömmlinge derselben.

aus Wasser krystallisirt letzteres wasserfrei, aus Alkohol wasserhaltig; das Silbersalz, $C_{14}H_4ClAgO_4$, ist ein weifser, aus heifsem Wasser in Schuppen krystallisirender Niederschlag. Quecksilberoxydulsalze und essigs. Bleioxyd werden durch monochlorbenzoës. Ammoniak weifs gefällt. Beim Vermischen kalter Lösungen von monochlorbenzoës. Ammoniak und schwefels. Kupferoxyd setzen sich erst nach einiger Zeit grofse, hellgrüne Krystalle ab; mit heifsen Lösungen entsteht sogleich ein blaugrüner amorpher, rasch krystallinisch werdender Niederschlag, der selbst in heifsem Wasser fast unlöslich ist. Aus der Lösung von Monochlorbenzoësäure in rauchender Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. setzen sich nach einigen Tagen grofse rhombische Krystalle von *Nitrochlorbenzoësäure*, $C_{14}H_4Cl(NO_4)O_4$, ab; durch Wasser wird dieselbe Säure aus der Mutterlauge als weifses Krystallpulver gefällt; sie ist sublimirbar, löst sich unter theilweisem Schmelzen in siedendem Wasser und krystallisirt dann, der Benzoësäure ähnlich, in langen platten Nadeln. Der durch Einwirkung des Chlorids auf Alkohol sich bildende Aether, $C_{14}H_4Cl(C_4H_5)O_4$, ist eine farblose, in Wasser unlösliche, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 238 bis 242° siedet. Das aus diesem Aether wie aus dem rohen Chlorid durch Einwirkung von Ammoniak entstehende *Monochlorbenzamid*, $C_{14}H_6ClNO_2$, ist in Aether, in Alkohol und in siedendem Wasser leicht, in kaltem Wasser nur wenig löslich, krystallisirt in langen weifsen Nadeln, schmilzt bei 139° und sublimirt unzersetzt. Bei der Einwirkung von Chlorbenzoylchlorid auf wässeriges Anilin entsteht *Chlorbenzoylanilid*, $C_{26}H_{10}ClNO_2$, als krystallinisch erstarrendes Oel; es krystallisirt in weifsen Nadeln. — Das Monochlorbenzoylchlorid zersetzt sich, wie schon erwähnt, bei jeder Rectification und geht schliefslich in Dichlorbenzoylchlorid über, welches letztere indessen nicht rein erhalten werden kann. Das wiederholt rectificirte Chlorid giebt mit Alkohol Dichlorbenzoëäther, mit Kali aber Monochlorbenzoësäure und mit Ammoniak Monochlor-

Salicylsäure und Abkömmlinge derselben.

benzamid, welche beide 2 bis 3 pC. Chlor mehr enthalten, als die reinen Verbindungen. Der *Dichlorbenzoëäther*, $C_{14}H_3Cl_2(C_4H_5)O_4$, gleicht in seinen Eigenschaften dem Monochlorbenzoëäther; er siedet bei 245°; von wässerigem salpeters. Silberoxyd wird er nicht zersetzt, in alkoholischer Lösung entsteht aber sogleich ein reichlicher Niederschlag von Chlorsilber; mit Kali zersetzt er sich in Chlorkalium und Monochlorbenzoëäther, mit Ammoniak in Salmiak und in Monochlorbenzamid. Kekulé bestätigt ferner die Angabe von Limpricht und Uslar, dafs die aus Sulfobenzoylchlorid dargestellte Chlorbenzoësäure verschieden ist von der aus Salicylsäure erhaltenen, eine Verschiedenheit, die sich auch, wie Kekulé hervorhebt, in dem Wassergehalte der Kalk- und Barytsalze, in der Krystallisirbarkeit und dem Schmelzpunkt der Amide und der nitrirten Säuren zu erkennen giebt. — Die aus Monochlorbenzoësäure (aus Salicylsäure) durch Natriumamalgam sich bildende, mit der Benzoësäure gleich zusammengesetzte Säure (die Salylsäure von Kolbe und Lautemann) unterscheidet sich nach Kekulé von der Benzoësäure dadurch, dafs sie aus Wasser nie in platten Nadeln, sondern in mikroscopischen, zu Körnern gruppirten Nadeln anschiefst; sie sublimirt indessen ganz ähnlich der Benzoësäure und schmilzt wie diese in siedendem Wasser. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 114°,5. Das Ammoniaksalz giebt mit Kupfervitriol einen blafsblauen amorphen Niederschlag, während das Kupfersalz der gewöhnlichen Benzoësäure sich krystallinisch ausscheidet. Die aus Salicylsäure entstandene Monochlorbenzoësäure verwandelt sich, mit gepulvertem Kalihydrat gemengt und zum beginnenden Schmelzen erhitzt, wieder in Salicylsäure, obwohl unvollständig. Monochlorbenzoës. Silber erleidet mit Wasser selbst bis auf 200° erhitzt keine Zersetzung; eben so bildet sich keine Salicylsäure, wenn man Monochlorbenzoësäure mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge auf 200° oder mit Kalihydrat auf 250°, oder wenn man Monochlorbenzoë-

äther mit alkoholischer Lösung von Natriumalkoholat auf 200° erhitzt. Mit wässeriger Jodwasserstoffsäure auf 280° erhitzt spaltet sich nach Kekulé die Salicylsäure in Kohlensäure und in Phenyloxyd, ohne Bildung von Benzoësäure.

Säuren des Benzoëharzes.

Nach Kolbe und Lautemann (1) enthalten nicht alle Sorten des im Handel vorkommenden Benzoëharzes Benzoësäure. Mandelbenzoë aus Sumatra und aus Siam giebt eine Säure, welche beim Erhitzen unter Wasser leicht zu einer klaren farblosen Flüssigkeit schmilzt, ganz verschieden von der Benzoësäure krystallisirt und bei Behandlung mit Oxydationsmitteln, namentlich mit übermangans. Kali, Bittermandelöl liefert. Kolbe und Lautemann vermutheten, die Säure sei identisch mit der von Strecker (2) aus Vulpinsäure dargestellten Toluylsäure; nach späteren (1861) Untersuchungen (3) Kolbe und Lautemann's ist aber die fragliche Säure ein Gemisch von Benzoësäure und Zimmtsäure.

Vom Benzoylwasserstoff sich Ableitendes: Benzoïn; Benzil.

Das Benzoïn $C_{28}H_{12}O_4$, welches unter dem Einflusse oxydirender Agentien leicht in Benzil $C_{28}H_{10}O_4$ übergeht, kann nach Zinin (4) leicht und in glatt verlaufender Reaction aus dem Benzil regenerirt werden. Wird die Lösung von 1 Th. Benzil in 6 Th. Essigsäure von 1,065 spec. Gew. mit 1 bis 2 Th. Eisen gekocht, so tritt diese Umwandlung zu Benzoïn ein (die Flüssigkeit wird durch die sich bildenden Nadeln von Benzoïn zu einem Brei, und durch Abgiefsen desselben von dem rückständigen Eisen, Auswaschen des nach dem Erkalten Ausgeschiedenen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man ganz reines Benzoïn), und auch, wenn eine warme alkoholische

(1) Ann. Ch. Pharm. CXV, 113; Chem. Centr. 1860, 896; Ann. ch. phys. [3] LX, 364, Rép. chim. pure II, 468. — (2) Jahresber. f. 1859, 298. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXIX, 136. — (4) N. Petersb. Acad. Bull. III, 68; J. pr. Chem. LXXXII, 446; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 186; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 263; Ann. Ch. Pharm. CXIX, 177.

Lösung von Benzil nach Zusatz von fein gekörntem Zink mit kleinen Mengen Salzsäure versetzt wird. — Der noch im Benzil enthaltene Wasserstoff ist einer Ersetzung nicht mehr fähig; bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Benzil wird nicht mehr Wasserstoff sondern Sauerstoff substituirt und ein als *Chlorbenzil* bezeichneter Körper $C_{28}H_{10}O_2Cl_2$ bildet sich, in Folge der rein verlaufenden Umsetzung : $C_{28}H_{10}O_4 + PCl_5 = C_{28}H_{10}O_2Cl_2 + PO_2Cl_3$. Bei dem Erhitzen von Benzil mit Phosphorsuperchlorid (auf 1 At. des ersteren wird zweckmäfsig etwas mehr als 1 At. des letzteren genommen) bis zum Schmelzen des Benzils beginnt die Einwirkung unter Bildung von Phosphoroxychlorid und einer gelblichen Flüssigkeit, die nach vollständigem Austreiben des ersteren und nach dem Auswaschen mit heifsem und dann mit kaltem Wasser zu einer weifsen krystallinischen Masse erstarrt. Das so erhaltene Chlorbenzil $C_{28}H_{10}O_2Cl_2$ löst sich leicht in Aether und krystallisirt aus dieser Lösung in kurzen rhombischen Prismen oder feinen rhombischen Tafeln; es ist weniger löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser; es schmilzt bei 71° und erstarrt krystallinisch (war es stark erhitzt oder unter Wasser oder Alkohol geschmolzen, so bleibt es noch bei niedrigeren Temperaturen flüssig); bei der Destillation zersetzt es sich und giebt ein flüssiges, u. a. auch Chlorbenzoyl enthaltendes Product. In starker Salpetersäure löst es sich unter Erwärmung; durch Kochen mit dieser Säure wird es unter Entwickelung rother Dämpfe zu Benzil, das sich nach Zusatz von Wasser ausscheidet (auch bei dem Kochen mit alkoholischem salpeters. Silber tritt diese Umwandlung, unter gleichzeitiger Ausscheidung von Chlorsilber, langsam ein; andere Silbersalze scheinen bei der Siedehitze des Alkohols nicht einzuwirken). Alkoholische Kalilösung wirkt auf das Chlorbenzil in alkoholischer Lösung in der Kälte langsam, rascher und vollständiger beim Erhitzen ein, unter Bildung von benzoës. Kali und Benzoylwasserstoff, entsprechend der Gleichung : $C_{28}H_{10}O_2Cl_2$

Vom Benzoylwasserstoff sich Ableitendes : Benzoïn ; Benzil.

$+ 3KHO_2 = C_{14}H_5KO_4 + C_{14}H_6O_2 + 2KCl + H_2O_2$ (bei zu langem Kochen mit überschüssigem Kali wird der Benzoylwasserstoff weiter zersetzt). Wässeriges Ammoniak wirkt auf Chlorbenzil nicht, alkoholisches nur schwierig und anscheinend in complicirter Weise ein.

Benzamid u. Dibenzamid.

Krystalle des *Benzamids*, durch Schmelzen und Abgiefsen des noch Flüssigen von dem theilweise Erstarrten erhalten, bestimmte vom Rath (1) als tafelförmige rhombische Combinationen $\infty\bar{P}\infty . \infty P . \infty\breve{P}2 . \infty\breve{P}\infty . \bar{P}\infty$, mit dem Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,9838 : 1 : 0,2277 und den Winkeln $\infty P : \infty P$ im makrodiagonalen Hauptschnitt = 89°4′, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ daselbst = 153°56′; vollkommene Spaltbarkeit zeigt sich parallel $\infty\bar{P}\infty$. Die Krystalle des *Dibenzamids* (2) sind rhombische Combinationen $P . \infty\breve{P}2$ mit dem Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,9305 : 1 : 1,0690 und den Winkeln P : P im brachydiagonalen Hauptschnitt = 109°59′, im makrodiagonalen Hauptschnitt = 103°45′, $\infty\breve{P}2 : \infty\breve{P}2$ im letzteren = 123°30′; vollkommene Spaltbarkeit zeigt sich parallel $\infty\bar{P}\infty$.

Thiobenzoësäure.

Nach S. Cloëz (3) bildet sich die der Thiacetsäure entsprechende Thiobenzoësäure, $C_{14}H_6O_2S_2$, leicht beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Einfach-Schwefelkalium mit Chlorbenzoyl, bis die Flüssigkeit ein mit einem Bleisalz getränktes Papier nicht mehr schwärzt. Unter lebhafter Einwirkung scheidet sich Chlorkalium ab, während die Kaliumverbindung der Thiobenzoësäure, neben Schwefeläthyl, benzoës. Aethyl und anderen Producten in Lösung bleibt. Destillirt man den Alkohol im Wasserbad vollständig ab und vermischt dann den in Wasser gelösten Rückstand mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich eine

(1) Pogg. Ann. CX, 107. — (2) Jahresber. f. 1859, 126. — (3) Bull. soc. chim. de Paris, séance du 9 Dec. 1859; Ann. Ch. Pharm. CXV, 27; Rép. chim. pure II, 187.

ölartige, nach Mercaptan riechende Flüssigkeit ab, aus welcher die Thiobenzoësäure beim Stehen an einem kühlen Ort in farblosen Krystallen krystallisirt. Durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff wird sie gereinigt. Sie bildet dann kleine rhombische Tafeln, ist geruch- und geschmacklos, schmilzt gegen 120°, färbt sich zwischen 160 und 180° unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff rosenroth und zersetzt sich weiter bei 300°, indem eine ölartige, beim Erkalten erstarrende Flüssigkeit überdestillirt. Die Säure ist ganz unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und in Aether, leicht löslich in Mercaptan, Schwefeläthyl und Schwefelkohlenstoff. In alkoholischen Lösungen von Kali, Natron und Ammoniak ist sie ohne Zersetzung löslich und bildet mit Basen bestimmte krystallisirbare Verbindungen. Die Alkalisalze fällen Eisenoxydsalze; das Bleisalz ist ein weißer Niederschlag. Die Aethylverbindung der Säure scheint in der ölartigen Flüssigkeit enthalten zu sein, aus welcher sich die Säure bei ihrer Darstellung absetzt.

Thiobenzoësäure.

Nach einer vorläufigen Notiz von L. Ernst (1) erhält man leicht reine Nitrobenzoësäure, wenn man, bei dem Verfahren von Gerland (2), das innige Gemenge von 1 Th. fein gepulverter Benzoësäure mit 2 Th. Salpeter nach und nach in 3 Th. englische Schwefelsäure von 1,840 spec. Gew. (rauchende Säure darf nicht verwendet werden) unter stetem Umrühren einträgt. Es findet dann keine Entwickelung rother Dämpfe statt und der größere Theil der (nach zweimaligem Umkrystallisiren reinen) Nitrobenzoësäure läßt sich durch Schmelzen von dem schwefels. Kali trennen. Zur Umwandlung der Nitrobenzoësäure in Benzaminsäure (Amidobenzoësäure) ist es nach Ernst vortheilhaft, die heiße ammoniakalische Lösung

Nitrobenzoësäure.

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 477; J. pr. Chem. LXXXI, 96; Chem. Centr. 1860, 622. — (2) Jahresber. f. 1854, 414.

der ersteren nach und nach mit frisch bereitetem Schwefelammonium zu versetzen, bis eine gröfsere Probe, aus der durch Kochen aller Schwefelwasserstoff verjagt ist, auf Zusatz eines Tropfens Schwefelammonium klar bleibt; versetzt man dann die siedende rothe Lösung mit Essigsäure, so krystallisirt beim Erkalten fast weifse Benzaminsäure. Ernst beobachtete weiter, dafs beim Einleiten von salpetriger Säure in eine heifse und concentrirte wässerige Lösung von Benzaminsäure die Flüssigkeit schon lange vorher, ehe sich der ausgeschiedene rothe harzartige Körper wieder löste, neben Oxybenzoësäure auch Nitroxybenzoësäure enthielt.

Amidobenzoësäure.

Nach Versuchen von P. Griefs und A. Leibius (1) verbinden sich die Amidosäuren, ähnlich wie Anilin, direct mit Cyan. Leitet man in eine kalt gesättigte Lösung von Amidobenzoësäure, $C_{14}H_7NO_4$, Cyangas, so färbt sich die Flüssigkeit unter Wärmeentwickelung bald gelb und nach einiger Zeit setzt sich die Verbindung der Säure mit Cyan als gelber krystallinischer Niederschlag ab, der durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol rein erhalten wird. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether und bildet mit Basen Salze. Die Analyse entspricht der Formel $C_{18}H_7N_3O_4 = C_{14}H_5(H_2N)O_4 + Cy_2$. Von starker Salzsäure wird die Verbindung unter Bildung eines weifsen, süfsschmeckenden Körpers zersetzt, der keine Amidobenzoësäure zu sein scheint. Durch Einwirkung von Cyan auf Amidoanissäure entsteht eine amorphe, gelbrothe Säure, mit Amidodinitrophenylsäure ein braunrother Niederschlag. Auch die Aether der Amidosäuren verbinden sich direct mit Cyan.

Acetoxybenzaminsäure.

G. E. Foster (2) hat eine der Hippursäure isomere

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 332; J. pr. Chem. LXXX, 444; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 306; Rép. chim. pure II, 182. — (2) Bull. de l'academie royale de Belgique [2] X, Nr. 7; Chem. Soc. Qu. J. XIII, 235; Bull. soc. chim. de Paris, séance du 10 Août 1860; Ann. Ch.

und von ihm Acetoxybenzaminsäure genannte Säure dargestellt. Man erhält sie durch Erhitzen von Oxybenzaminsäure (so nennt Foster die Benzaminsäure oder Amidobenzoësäure) mit Essigsäure in einer zugeschmolzenen Röhre; bei 130 bis 140° wird das Gemenge flüssig und erstarrt von Neuem bei 160° : $C_{14}H_7NO_4 + C_4H_4O_4 = C_{18}H_9NO_6 + H_2O_2$. Oder durch Einwirkung von Chloracetyl auf oxybenzamins. Zink bei 100° : $C_{14}H_6ZnNO_4 + C_4H_3O_2Cl = C_{18}H_9NO_6 + ZnCl$ (das oxybenzamins. Zink erhält man leicht durch Fällung des Kalksalzes mit Chlorzink.) Oder endlich durch Einwirkung von Essigsäure auf oxybenzamins. Zink. Das erstgenannte Verfahren ist das vortheilhaftere. Man löst das Product in einem Alkali, fällt mit Salzsäure und reinigt die abgeschiedene Acetoxybenzaminsäure durch wiederholte Krystallisation unter Zusatz von Thierkohle. Sie bildet ein weifses, aus mikroscopischen Krystallen bestehendes Pulver, ist fast unlöslich in kaltem Wasser und Aether, nur wenig löslich in siedendem Wasser, aber leicht löslich in siedendem Alkohol. Sie löst sich, wie die Hippursäure, leicht in gewöhnlichem phosphors. Natron mit saurer Reaction und wird durch Essigsäure oder Mineralsäuren wieder ausgefällt. Concentrirte Schwefelsäure oder Eisessig geben damit in der Kälte farblose Lösungen, welche durch Wasser gefällt werden. Die Säure scheint mit Salzsäure oder Salpetersäure feste, aber sehr leicht zersetzbare Verbindungen einzugehen. Bei 200° sublimirt die Acetoxybenzaminsäure, zwischen 220 und 230° schmilzt sie, bei 260° kommt sie unter Zersetzung ins Sieden. Beim Kochen mit Wasser oder mit verdünnten Säuren erleidet sie keine Zersetzung; mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure in einer verschlossenen Glasröhre auf 140° erhitzt zerfällt

Acetoxybenzaminsäure.

Pharm. CXVII, 165; im Ausz. Rép. chim. pure II, 422; Instit. 1861, 66; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 648; Chem. Centr. 1861, 381.

Acetoxybenzaminsäure.

sie aber in (salzs. oder schwefels.) Oxybenzaminsäure und Essigsäure, analog der Hippursäure. Bei Behandlung mit einer alkoholischen Lösung von Salzsäure giebt sie langsam in der Kälte, rascher bei 100°, neben den freien Säuren, oxybenzamins. und essigs. Aethyl. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine siedende Lösung von Acetoxybenzaminsäure, oder beim Behandeln eines Gemenges der letzteren und Salpetersäure mit Stickoxydgas entsteht keine Acetoxybenzoësäure, sondern Nitroverbindungen. Das Kali- und Natronsalz der Acetoxybenzaminsäure sind leicht löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether und schwierig krystallisirbar. Bei 120° getrocknet hat das Natronsalz die Formel : $C_{18}H_8NaNO_6$. Das Barytsalz, $C_{18}H_8BaNO_6 + 3HO$, ist ebenfalls leicht löslich und krystallisirt in feinen Nadeln. Das Kalksalz, $C_{18}H_8CaNO_6 + 3HO$, setzt sich aus der heifsen Lösung in dünnen rhombischen Blättchen ab. Das Bleisalz ist ein weifser Niederschlag, der in siedendem Wasser schmilzt und sich nach und nach löst. Beim Erhitzen von Acetoxybenzaminsäure mit Alkohol auf 150° erhält man einen ölartigen, nach und nach erstarrenden Körper, welcher die Aethylverbindung zu sein scheint. Durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf oxybenzamins. Zink bildet sich eine in Aether unlösliche, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Säure, deren Stickstoffgehalt der Zusammensetzung der Benzoyloxybenzaminsäure (Cahours' (1) Glycobenzaminsäure) entsprach. Foster hebt noch die Analogieen hervor, welche zwischen der Bildungsweise und dem Verhalten der Hippursäure einerseits und der Acetoxybenzaminsäure anderseits existiren und welche sich aus nachstehenden Formeln ohne weiteren Commentar ergeben :

Glycocoll	Oxybenzaminsäure	Hippursäure	Acetoxybenzaminsäure
$\left.\begin{array}{c}H\\H\\C_4H_2O_2''\end{array}\right\}N \quad \left.\begin{array}{c}C_4H_2O_2''\\H\end{array}\right\}O_2$	$\left.\begin{array}{c}H\\H\\C_{14}H_4O_2''\end{array}\right\}N \quad \left.\begin{array}{c}C_{14}H_4O_2''\\H\end{array}\right\}O_2$	$\left.\begin{array}{c}H\\C_{14}H_5O_2'\\C_4H_2O_2''\end{array}\right\}N \quad \left.\begin{array}{c}C_4H_2O_2''\\H\end{array}\right\}O_2$	$\left.\begin{array}{c}H\\C_4H_3O_2'\\C_{14}H_4O_2''\end{array}\right\}N \quad \left.\begin{array}{c}C_{14}H_4O_2''\\H\end{array}\right\}O_2$

(1) Jahresber. f. 1857, 340.

Toluylsäure: Dinitrotoluylsäure.

Digerirt man nach Versuchen von Temple, welche A. W. Hofmann (1) mittheilt, Nitrotoluylsäure zwei Tage lang mit dem dreifachen Gewicht einer Mischung von gleichen Theilen rauchender Salpeter- und Schwefelsäure und mischt die Lösung dann mit dem gleichen Volum Wasser, so krystallisirt beim Erkalten Dinitrotoluylsäure $C_{16}H_6(NO_4)_2O_4$. Nach dem Waschen und Umkrystallisiren aus Wasser ist sie rein. Das Silbersalz hat die Formel: $C_{16}H_5(NO_4)_2AgO_4$.

Zimmtsäure.

D. Howard (2) beobachtete, dafs rohe, aus flüssigem Storax bereitete Zimmtsäure etwas Benzoësäure enthält. Die rohe Säure lieferte bei der Destillation neben einem flüssigen Antheil eine kleinere, beim Erkalten erstarrende Portion, welche aus Benzoësäure bestand. Durch Umkrystallisiren der rohen Säure aus Alkohol wurden grofse regelmäfsige Krystalle von Zimmtsäure erhalten. Destillirt man die reine Zimmtsäure rasch, so geht neben einem öligen Körper etwas unzersetzte Zimmtsäure über; bei sehr langsamer Destillation bilden sich nur flüssige Producte. Bei mehrstündigem Erhitzen von Zimmtsäure auf 200° in einem Paraffinbad, für sich oder in Berührung mit Wasser, findet keine Zersetzung statt. Das flüssige Zersetzungsproduct der Zimmtsäure durch Wärme ist fast reines Cinnamol, dessen gröfserer Antheil bei 145° überdestillirt, während etwas harzartiges Metacinnamol zurückbleibt. Mit Brom liefert das Cinnamol das characteristische krystallinische Dibromcinnamol; in einer verschlossenen Röhre auf 200° erhitzt verwandelt es sich ganz in glasartiges Metacinnamol, welches in höherer Temperatur sich wieder in Cinnamol verwandelt. Die Neigung dieses Körpers, in die feste Modification überzugehen, ist weniger ausgesprochen, als in dem (damit identischen) Styrol. Bei sehr sorgfältigem

(1) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 72; Ann. Ch. Pharm. CXV, 277; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 608; J. pr. Chem. LXXXII, 317. — (2) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 135; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 594.

Zimmtsäure. Erhitzen kann das aus Zimmtsäure gewonnene Cinnamol fast ganz ohne Bildung der festen Modification überdestillirt werden. Die der Gleichung $C_{18}H_8O_4 = C_{16}H_8 + 2 CO_2$ entsprechende und sehr nahe bei dem Siedepunkt eintretende Zersetzung der Zimmtsäure ist der Umwandlung der Benzoësäure in Benzol und Kohlensäure analog, wenn deren Dampf durch eine glühende Röhre getrieben wird. — Die Zimmtsäure liefert $^1/_4$ bis $^1/_3$ ihres Gewichts an Cinnamol, welches ganz frei von Benzol ist. Das durch Destillation von Zimmtsäure mit überschüssigem Kalk oder Baryt gewonnene Product ist eine an Benzol reiche, an Cinnamol sehr arme Mischung von Kohlenwasserstoffen. Durch trockene Destillation von reinem zimmts. Kalk erhält man indessen ebenfalls benzolfreies Cinnamol. — Aus dem aus Zimmtsäure oder zimmts. Kalk gewonnenen Cinnamol läſst sich durch Destillation mit Wasser und Behandeln des Rückstandes in der Retorte mit Alkohol eine geringe Menge einer Substanz abscheiden, welche aus heiſsem Alkohol in perlglänzenden Schuppen krystallisirt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{14}H_6$ oder einem Multiplum derselben. Bei gelindem Erhitzen mit Brom bildet sich eine in Alkohol schwer lösliche und daraus in röthlichen Schuppen anschieſsende Verbindung von der Formel $C_{28}H_{12}Br_2$, wonach der Kohlenwasserstoff die Formel $C_{28}H_{12}$ hat. Dieser Kohlenwasserstoff ist, wie sich Howard überzeugte, identisch mit dem von Laurent (1) als Stilben beschriebenen Zersetzungsproduct des Sulfobenzoylwasserstoffs. Beide schmelzen bei 125°.

Acrylsäure. Ueber verschiedene Bildungsweisen der Acrylsäure vgl. bei Alkohol (Einwirkung von Baryt auf denselben bei Luftzutritt) und bei Jodoform (Einwirkung von Natriumalkoholat).

(1) Revue scientif. XVI, 373; Gerhardt's Traité de chim. org. III, 186.

Acroleïn.

H. Hübner und A. Geuther (1) haben weitere Versuche über das Verhalten des Acroleïns angestellt. Bezüglich der von Geuther und Cartmell (2) angegebenen Darstellungsweise des Acroleïns finden sie, dafs es zweckmäfsiger sei den Sand wegzulassen; durch Destillation von 1 Th. (bis zu 200 Grm.) syrupdicken Glycerins mit 2 Th. saurem schwefels. Kali erhalte man etwa $^1/_4$ des angewandten Glycerins an wasserfreiem Acroleïn. Den Siedepunkt des Acroleïns fanden sie bei 52°,4. — Läfst man zu 3 Th. Phosphorsuperchlorid (welches zur Mäfsigung der Einwirkung mit einer Schichte Phosphoroxychlorid bedeckt ist) nach und nach 1 Th. Acroleïn fliefsen, so destillirt neben Phosphoroxychlorid und einem ölartigen Nebenproduct *Acroleïnchlorid*, $C_6H_4Cl_2$, über. Man trennt diese Producte am zweckmäfsigsten, indem man das Destillat fractionirt und den unter 110° übergehenden Antheil für sich auffängt. Der flüchtigere Theil (3) liefert dann durch Behandlung mit Wasser das ölartige Acroleïnchlorid, welches mit Chlorcalcium entwässert und nochmals unter Auffangung des bei 90° übergehenden Theils rectificirt wird. Das Acroleïnchlorid ist eine farblose, bei 84°,4 siedende, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit, von chloroformähnlichem Geruch und 1,70 spec. Gew. bei 24°,5. Mit Ammoniak auf 100° erhitzt bildet es Salmiak und Acroleïn-Ammoniak; von Natrium wird es selbst in der Siedehitze kaum zersetzt. Bei der Behandlung mit Chlor verwandelt es sich theilweise in Krystalle, von Salpetersäure wird es unter Entwickelung rother Dämpfe zersetzt, beim Erwärmen mit wässerigem salpeters. Silberoxyd bildet sich Chlor-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIV, 35; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXI, 103; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 536; Chem. Centr. 1860, 545. — (2) Jahresber. f. 1859, 334. — (3) Der in der Retorte bleibende Theil liefert bei Behandlung mit Wasser das ölartige Nebenproduct, welches nicht ohne Zersetzung destillirbar ist. Eine Analyse gab Zahlen, welche entfernt auf die Zusammensetzung des Acroleïnchlorids deuten.

Acroleïn. silber. Mit zweifach-schwefligs. Natron verbindet es sich nicht. Hübner und Geuther vermuthen, mit Rücksicht auf Beilstein's (1) Nachweis der Identität des Chloräthylidens mit einfach-gechlortem Chloräthyl, dafs auch das Acroleïnchlorid identisch sei mit dem einfach-gechlorten Chlorallyl. Beim Erhitzen von Acroleïnchlorid mit weingeistiger Kalilauge oder mit Natriumalkoholat bilden sich neben Chlorkalium flüchtige Verbindungen von nicht constantem Siedepunkt und verschiedenem Chlorgehalt. — Die schon von Redtenbacher beobachtete Verbindung des Acroleïns mit Ammoniak erhält man am besten, wenn eine abgekühlte Mischung von gleichen Vol. Acroleïn und absolutem Alkohol oder Aether allmälig mit Alkohol versetzt wird, welcher mit Ammoniak gesättigt ist; durch Aether wird dann das Acroleïn-Ammoniak abgeschieden. Es ist eine gelblichweifse, nach dem Trocknen braunrothe amorphe Masse, welche in der Wärme sich zersetzt. Es löst sich allmälig in kaltem Wasser und warmem Weingeist, weniger leicht in heifsem Wasser, aber sehr leicht in Säuren; durch Alkalien wird es aus letzterer Lösung wieder gefällt, indem hierbei seine Löslichkeit in Säuren je nach der Concentration und Temperatur derselben geringer wird. Hübner und Geuther berechnen aus ihren Analysen für das Acroleïn-Ammoniak die Formel $C_{12}H_{10}NO_2$ und für das flockige hellgelbe Platindoppelsalz die Formel $C_{12}H_9NO_2$, $HCl + PtCl_2$. Die Bildung der Verbindung entspräche hiernach der Gleichung : $2 C_6H_4O_2 + NH_3 = C_{12}H_{10}NO_2 + HO$. — Das Acroleïn verbindet sich, wie andere Aldehyde, mit Essigsäureanhydrid. Erwärmt man gleiche Mol. beider in verschlossener Röhre etwa 6 Stunden lang im Wasserbad und rectificirt das mit Wasser und kohlens. Natron gewaschene, dann mit Chlorcalcium entwässerte Product, so erhält man das *einfach-essigs. Acroleïn*, $C_{14}H_{10}O_8 = C_6H_4O_2$,

(1) Jahresber. f. 1859, 330.

$2C_4H_8O_8$, als eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von starkem, unangenehm fischartigem Geruch und sehr scharfem Geschmack. Das spec. Gew. ist 1,076 bei 22°, der Siedepunkt liegt bei 180°. Es reducirt langsam Silber in ammoniakalischer Lösung und zerfällt mit Kalihydrat in Acroleïn und essigs. Kali. Auch durch Erhitzen von 1 Mol. Acroleïnchlorid mit 2 Mol. essigs. Silberoxyd auf etwa 160° bildet sich einfach-essigs. Acroleïn, jedoch ist die Umsetzung nur eine unvollständige. — Mit zweifach-schwefligs. Natron bildet das Acroleïn, unter Verschwinden des Geruchs des letzteren, eine wässerige Lösung und dann beim Verdampfen einen braunen zerfliefslichen Syrup, aus welchem sich weder durch kohlens. Natron Acroleïn, noch durch Säuren schweflige Säure abscheiden läfst.

Cimicinsäure.

L. Carius (1) hat gefunden, dafs die übelriechende Flüssigkeit, welche eine Blattwanzenart (*Rhaphigaster punctipennis Illig.*) aus einem besonderen Organ des Hinterleibs ausspritzt, so wie überhaupt die fette, durch Aether ausziehbare Substanz des Thiers hauptsächlich aus einer eigenthümlichen, der Reihe $C_nH_{n-2}O_4$ angehörenden Säure besteht, welche er *Cimicinsäure* nennt. Man erhält die Säure, indem man die Thiere zuerst einige Tage mit kaltem starkem Alkohol in Berührung läfst, wodurch eine bräunliche harzige Substanz aber nur wenig von der Säure ausgezogen wird. Die zerquetschten und durch Verdunstung vom Alkohol befreiten Thiere werden dann mit kaltem Aether behandelt. Die filtrirte ätherische Lösung hinterläfst beim Verdunsten die fast reine Säure als bräunliches, in der Kälte erstarrendes Oel. Sie wird durch Umwandlung in das Barytsalz, Zerlegung desselben mit verdünnter Salzsäure, Waschen der Säure mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Filtriren gereinigt. Sie bildet dann eine

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIV, 147; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXI, 398; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 185; Chem. Centr. 1860, 567.

Cimicinsäure. gelbliche, sehr schwach und eigenthümlich ranzig riechende krystallinische Masse, die bei 43°,8 bis 44°,4 schmilzt und bei derselben Temperatur erstarrt. Bei der Destillation wird sie gröfstentheils zersetzt. Die Säure ist leichter als Wasser und darin unlöslich; sie ist schwer löslich mit stark saurer Reaction in absolutem Alkohol; in Aether löst sie sich in allen Verhältnissen. Aus letzterer Lösung krystallisirt sie bei langsamem Verdunsten in farblosen, sternförmig vereinigten Prismen. (200 bis 300 Stück der Thiere lieferten etwa 12 Grm. Säure; der mit Aether erschöpfte Rest wog nahezu 23 Grm.) Aus der Analyse der Säure und einiger ihrer Salze, wie auch des Aethers, leitet Carius vorläufig die Formel $C_{30}H_{28}O_4$ ab, welche mit der von Walter (1) für die Moringasäure aufgestellten übereinstimmt. In verdünnten fixen Alkalien und in Ammoniak löst sich die Cimicinsäure in der Wärme leicht auf; die Lösungen schäumen und werden durch Chlornatrium wie durch Kali- und Natronhydrat gefällt; die übrigen Salze sind schwer löslich in Wasser sowohl, wie in Alkohol oder Aether, nur das Bleisalz scheint etwas in Aether löslich zu sein. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Essigsäure. Durch Erwärmen mit Phosphorsuperchlorid entsteht neben Chlorwasserstoff und Phosphoroxychlorid das Chlorür der Cimicinsäure als farbloses, in Wasser untersinkendes Oel, welches mit Kali in Chlorkalium und cimicins. Kali, mit Alkohol in Salzsäure und in den Aether der Cimicinsäure zerfällt. — Der im lebenden Thier der Cimicinsäure beigemengte widrig riechende Körper ist an der Luft äufserst veränderlich, so dafs der Geruch beim Schütteln der Thiere mit etwas Alkohol in einem lufthaltigen Gefäfse bald verschwindet.

Essigsäure. L. Lade (2) beobachtete an dem unglasirten Thon-

(1) Berzelius' Jahresber. XXVII, 429 f. — (2) Aus d. Schweiz. Zeitschr. f. Pharm. V, 89 in Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 399.

deckel eines Gefäfses, in welchem mit Essig eingemachte Früchte aufbewahrt wurden, Krystallnadeln von essigs. Kalk, welche unlöslich in Weingeist, luftbeständig und wasserfrei waren. Essigsäure.

Mischt man nach A. Vogel (1) 1 Vol. einer mäfsig concentrirten (etwa 27 procentigen) wässerigen Lösung von essigs. Kalk mit 5 bis 10 Vol. starkem (88 procentigem) Alkohol, so erstarrt die Mischung zu einer Gallerte, aus welcher sich nach 24 Stunden Krystalle von essigs. Kalk ausscheiden, indem die überstehende Flüssigkeit wieder dünnflüssig wird. Auch bei 15 bis 20 Vol. Alkohol findet die Gallertbildung noch statt, obwohl langsamer.

Zepharovich (2) untersuchte die Krystallform des Doppelsalzes von essigs. und salpeters. Strontian (3); sie gehört dem triklinometrischen Systeme an. Die vorkommenden Flächen deutet Zepharovich als 0P . ∞P̆∞ . ∞P̄∞ . ∞′,P . ′P̆∞, . ,P̆′∞ . 1/4 ′P und bestimmte entsprechend das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 0,5200 : 1,1697 und für den Octanten der linken oberen Viertelspyramide die Neigung der Brachydiagonale zur Hauptaxe = 76°43′, der Makrodiagonale zur Hauptaxe = 83°21′, der Makrodiagonale zur Brachydiagonale = 88°19′. Die Krystalle sind vollkommen spaltbar parallel 0P, weniger vollkommen parallel ∞P̆∞.

A. Lieben (4) hat das Verhalten des Aldehyds gegen einige Körper, die nur schwache Affinität besitzen, untersucht. Mit Jodäthyl in eine Röhre eingeschlossen und einige Zeit auf 100° erhitzt, verwandelt sich das Aldehyd in die isomere Modification, $C_{12}H_{12}O_6$, von dreifacher Dampfdichte (gef. 4,71, berechn. 4,56), welche schon von Aldehyd.

(1) Aus N. Repert. Pharm. IX, 97 in Chem. Centr. 1860, 655; J. pharm. [3] XXXVIII, 75. — (2) Wien. Acad. Ber. XLI, 517. — (3) Jahresber. f. 1858, 281. — (4) Wien. Acad. Ber. XLI, 649; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. Suppl. I, 114; Chem. Centr. 1861, 8; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 325; Ann. ch. phys. [3] LXI, 489; Rép. chim. pure III, 190.

Aldehyd. Weidenbusch (1) beschrieben, von Gerhardt Paraldehyd genannt wurde. Dieser bei 123 bis 124⁰ siedende, bei + 12⁰ schmelzende Körper scheint auch identisch zu sein mit Fehling's Elaldehyd (Siedepunkt 94⁰, Schmelzpunkt + 2⁰), wie mit der von Geuther und Cartmell (2) durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Aldehyd erhaltenen Modification (Siedep. 124⁰, Schmelzp. 10⁰). Der nämliche Körper (aber mit dem Schmelzpunkt + 4⁰) entsteht, wenn in niedriger Temperatur mit Cyangas gesättigtes Aldehyd in einer zugeschmolzenen Röhre 18 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen bleibt. Erhitzt man das mit Cyan gesättigte Aldehyd auf 100⁰, so bleibt der gröfsere Theil des Aldehyds unverändert, indem etwas Blausäure, unter Umständen wie es scheint auch Metaldehyd, aber kein Elaldehyd (womit Lieben die obige Form bezeichnet) gebildet wird. Mit der nachstehenden, von Lieben vermuthungsweise aufgestellten Formel, stünde das Elaldehyd zwischen dem Acetal und der von Geuther (3) entdeckten Verbindung des Aldehyds mit wasserfreier Essigsäure :

Acetal	Elaldehyd	Aethylidenbiacetat
$\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_5 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_4.$

Bei 24stündigem Erhitzen auf 100⁰ von 10 Th. Aldehyd mit 9 Th. ameisens. Kali, in concentrirter wässeriger Lösung, entsteht aus dem Aldehyd, unter Austreten der Elemente des Wassers, ohne dafs das ameisens. Kali sich verändert, als Hauptproduct eine wasserhelle neutrale, bei 200⁰ nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit von der Formel $C_8H_6O_2$. Diese ist etwas leichter als Wasser, riecht durchdringend, Nase und Augen angreifend, und verwandelt sich an der Luft in eine dicke fadenziehende

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 549. — (2) Jahresber. f. 1859, 336. — (3) Jahresber. f. 1858, 292.

Aldehyd.

Masse. Sie löst sich etwas in Wasser, wird durch Kali verharzt, giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel und verdickt sich mit Salpetersäure unter heftiger Einwirkung. Beim Erhitzen für sich über 200° verwandelt sie sich, unter Austreten von Wasser, in eine feste schwarze Masse. — Reines Aldehyd erleidet auch bei 90stündigem Erhitzen auf 100°, für sich wie in Berührung mit Wasser, keine Veränderung. Mit einer Lösung von essigs. Natron oder von Seignettesalz bildet sich derselbe Körper $C_8H_6O_2$, wie mit ameisens. Kali. Obwohl das Product der Einwirkung eines verdünnten Alkali's auf das Aldehyd in seinen Eigenschaften etwas verschieden ist von diesem Körper und dem Aldehydharz näher steht, so glaubt doch Lieben die Ursache seiner Bildung in der schwach alkalischen Reaction der genannten Salze zu erkennen. — Als den Reactionen des Aldehyds am besten entsprechend stellt Lieben noch für diesen Körper, unter Entwickelung der dafür sprechenden Gründe, die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_3{}'''\\H'\\O_2{}''\end{matrix}\right\}$ entsprechend dem Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}$ und für den Alkohol die Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_3{}'''H_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ auf.

Aceton und Ketone im Allgemeinen.

A. Freund (1) hat einige Glieder der Reihe der Ketone synthetisch dargestellt, durch Einwirkung der Zinkverbindungen von Alkoholradicalen (Zinkäthyl und Zinkmethyl) auf die Chlorverbindungen von Säureradicalen (Chlor-

(1) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 845; XLI, 499; Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 1; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXII, 214; Chem. Centr. 1860, 881; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 337; Ann. ch. phys. [3] LXI, 492; Rép. chim. pure III, 193. Vorläufige Anzeige: Ann. Ch. Pharm. CXV, 22; Chem. Centr. 1860, 832; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 783; Rép. chim. pure III, 11. Freund macht auch (Wien. Acad. Ber. XXXIX, 849) vorläufige Mittheilung über seine Versuche, aus Chloracetyl und Chlorbutyryl durch Einwirkung von Natriumamalgam die s. g. sauerstoffhaltigen Radicale (Acetyl und Butyryl) zu isoliren. Die Berichterstattung über die ausführlichere Darlegung dieser Untersuchung gehört dem folgenden Jahresbericht an.

Aceton und Ketone im Allgemeinen.

acetyl, Chlorpropionyl und Chlorbenzoyl). Die mögliche Bildung der Ketone auf diesem Wege war schon von Chiozza (1) angedeutet worden. — *Acetyläthyl*, $C_4H_3O_2$, C_4H_5, entsteht bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkäthyl, nach der Gleichung : C_4H_5, Zn + $C_4H_3O_2$, Cl = $C_4H_3O_2$, C_4H_5 + ZnCl. Beim Zufliefsenlassen von Chloracetyl zu einer Lösung von Zinkäthyl in Aether (2) tritt eine stürmische, nur durch gute Abkühlung zu mäfsigende Reaction ein, unter Bildung einer dunkelrothen dicklichen Flüssigkeit, aus welcher durch Zusatz von Wasser der gröfsere Theil der Verbindung als oben aufschwimmende Flüssigkeit, der Rest aus dem mit Chlorcalcium versetzten Destillat abgeschieden wird. Durch fractionirte Destillation des mit verdünnter Kalilauge geschüttelten und mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässerten Productes erhielt Freund eine zwischen 77,5 und 80°,5 übergehende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung annähernd der Formel $C_8H_8O_2$ entsprach. Mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligs. Natron geschüttelt, erstarrt dieselbe zu einer Masse kleiner Krystallblättchen, welche zwischen Fliefspapier geprefst und über Schwefelsäure getrocknet der Formel $C_8H_8O_2$, $NaHO_2$, S_2O_4, entsprechen. Aus dieser Verbindung erhält man durch Destillation mit einer Lösung von kohlens. Kali und Entwässern des Destillats mit Chlorcalcium das reine Acetyläthyl, $C_8H_8O_2$ = $C_4H_3O_2$, C_4H_5, als eine zwischen 77,5 und 78° (bei 737,8^{mm}) siedende, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, ätherischem, an Aceton erinnerndem Geruch.

(1) Jahresber. f. 1853, 396. — (2) Das hierzu erforderliche Zinkäthyl bereitete Freund durch 12- bis 18stündiges Erhitzen auf etwa 130° (im Oelbade) von je 40 Grm. Jodäthyl mit 20 Grm. alkohol- und wasserfreiem Aether und 30 Grm. fein granulirtem Zink in zugeschmolzenen Glasröhren von 40 Centim. Länge, 20 Millim. Durchmesser im Lichten und 2 Millim. Wanddicke. Nach beendigter Einwirkung wurde der flüchtige Röhreninhalt in eine mit Schnee abgekühlte und mit trockener Kohlensäure gefüllte Vorlage abdestillirt.

Aceton und Ketone im Allgemeinen.

Die für die Formel $C_8H_8O_2$ und eine Condensation auf 4 Vol. berechnete Dampfdichte ist 2,49; gefunden wurde 2,5. — *Propionyläthyl*, $C_6H_5O_2$, C_4H_5, aus Zinkäthyl und Chlorpropionyl in ähnlicher Weise wie das Acetyläthyl dargestellt, ist ein zwischen 100 und 101° siedendes, farbloses, angenehm riechendes Liquidum, welches von Aetzkali nicht merklich angegriffen wird und mit saurem schwefligs. Natron (ebenso wie das durch trockene Destillation von propions. Kalk bereitete Propion) keine krystallisirte Verbindung bildet. — *Acetylmethyl*, $C_4H_3O_2$, C_2H_3, entsteht beim Zusammenbringen von Chloracetyl mit Zinkmethyl (1). Während der Reaction entwickelt sich eine reichliche Menge von Gas, welches nach Freund's Analyse aufser Kohlensäure nur Methylwasserstoff enthält. Das aus der dunkelrothen Flüssigkeit (in ähnlicher Weise wie bei Acetyläthyl angegeben) abgeschiedene, mit Wasser mischbare Acetylmethyl siedet zum gröfseren Theil zwischen 55 und 56°, und bildet mit zweifach-schwefligs. Natron perlmutterglänzende Blättchen von der Formel $C_6H_6O_2$, $NaHO_2$, S_2O_4. Die Dampfdichte ist 2,008 (gef. 2,06). — *Benzoyläthyl*, $C_{14}H_5O_2$, C_4H_5, bildet sich beim Zusammenbringen von Chlorbenzoyl mit reinem Zinkäthyl (eine ätherische Lösung des letzteren scheint nicht einzuwirken) (2). Beim Vermischen des Products mit Wasser scheidet es sich als eine mit Wasser

(1) Das hierzu verwendete Zinkmethyl erhielt Freund durch 12stündiges Erhitzen auf 130° von granulirtem Zink mit einer (durch Schütteln mit wasserfreier Phosphorsäure ganz entwässerten) Mischung von gleichen Vol. alkoholfreien Aethers und reinen Jodmethyls. Durch fractionirte Destillation des Röhreninhalts wurden zwei Mischungen von Zinkmethyl mit Aether erhalten. Die zuerst übergehende, an Zinkmethyl ärmere, zeigte schwächere Einwirkung auf Chloracetyl, lieferte aber an Acetylmethyl eine gröfsere Ausbeute; die zuletzt destillirende, an Zinkmethyl reichere Portion wirkte sehr heftig auf Chloracetyl ein. — (2) Nach einer Mittheilung von Kolbe (Ann. Ch. Pharm. CXV, 353) hat auch er das Product der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Zinkäthyl dargestellt und Kalle dasselbe mit gleichem Resultat wie Freund analysirt.

nicht mischbare, angenehm riechende Flüssigkeit ab, welche etwa bei 117° siedet.

Derivate der Monochloressigsäure.

Heintz (1) beschreibt nachstehendes Verfahren zur Darstellung der reinen *Aethoxacetsäure* (2). Die durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Monochloressigsäure bei Gegenwart überschüssigen absoluten Alkohols erhaltene Mischung wird von dem abgeschiedenen Chlornatrium durch Filtration getrennt und der Alkohol abdestillirt. Der in Wasser gelöste Rückstand wird mit etwas mehr schwefels. Kupferoxyd gemischt, als der Hälfte des angewendeten Natriums äquivalent ist, die Mischung im Wasserbad zur Trockne verdampft und mit Alkohol extrahirt (3). Die Lösung, welche neben etwas Kupferchlorid nur äthoxacets. Kupferoxyd enthält, wird verdunstet und der Rückstand wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. Zur Darstellung der Säure zersetzt man das Kupfersalz in heifser wässeriger Lösung mit Schwefelwasserstoff und destillirt die klare Flüssigkeit, unter Auffangung der nahe bei 200° übergehenden Portion. Das äthoxacets. Kupferoxyd, $C_8H_7CuO_6 + 2HO$, krystallisirt in schön blauen schiefrhombischen Prismen, welche in der Wärme, unter Verlust des Krystallwassers, schmelzen. 100 Th. Wasser lösen bei 14° 12,34 Th. wasserfreies und 14,22 Th. krystallisirtes Salz; in Alkohol von 0,825 spec. Gew. lösen sich bei 13°,5 1,74 Th. des wasserhaltigen Salzes auf.

Heintz (4) hat ferner aus dem (aus Natriumphenylat und Monochloressigsäure entstehenden) Natronsalz der un-

(1) Pogg. Ann. CXI, 552; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1860, 462; J. pr. Chem. LXXXI, 302; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 145. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 360. — (3) Es blieb hierbei, neben schwefels. Kupferoxyd, ein auch in Wasser schwerlösliches Kupfersalz in geringer Menge ungelöst, welches nach der Formel $C_4H_3CuO_6$ zusammengesetzt und wohl glycols. Kupferoxyd war. — (4) Pogg. Ann. CXII, 76; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1860, 464; J. pr. Chem. LXXXI, 304; Chem. Centr. 1860, 853; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 146.

reinen Phenoxacetsäure — von dem schon im Jahresbericht f. 1859, 361 erwähnt wurde, dafs die Analyse der daraus abgeschiedenen Säure einer Formel entsprach, welche zwischen $C_{16}H_8O_6$ (*Phenoxacetsäure*) und $C_{18}H_{10}O_6$ (*Benzoxacetsäure*) lag — ein anderes Natronsalz erhalten, welches in Alkohol leicht löslich und schwierig krystallisirbar ist und in den letzten Mutterlaugen bleibt. Durch Aether wird es aus der alkoholischen Lösung nicht in Nadeln, wie das phenoxacets. Natron, sondern als eine gallertartige Masse gefällt. Aus diesem Natronsalz wurde, nach vorheriger Ausfällung der Säure durch Salzsäure, die Lösung des Ammoniaksalzes und das schwer lösliche Kupfersalz dargestellt. Die Analyse dieses letzteren führte zu der Formel $C_{18}H_9CuO_6 + 2HO$. Die darin enthaltene, der Phenoxacetsäure homologe frühere Benzoxacetsäure nennt Heintz jetzt *Kresoxacetsäure*.

Dijodessigsäure.

W. H. Perkin und B. F. Duppa (1) haben auch die Dijodessigsäure, in ähnlicher Weise wie früher die Jodessigsäure (2), dargestellt. Man zersetzt dijodessigs. Aethyl (dessen Darstellung unten angegeben ist) durch Schütteln mit kleinen, nach und nach zugefügten Mengen von Kalkmilch, bis der Geruch oder der brennende Geschmack des Aethers verschwunden ist, filtrirt ab, wascht zuerst mit kaltem, dann mit heifsem Wasser (bis die durchlaufende Flüssigkeit beim Erhitzen mit salpeters. Silber und Salpetersäure kein Jodsilber mehr liefert) und verdampft dann das Filtrat in gelinder Wärme (zur völligen Entfernung des Alkohols) bis zum Krystallisationspunkte. Durch Zusatz von wenig Wasser löst man die etwa gebildeten Krystalle wieder auf und fügt der kalten Flüssigkeit verdünnte Salzsäure in zur Abscheidung der Säure gerade

(1) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 1; Compt. rend. L, 1155; Ann. Ch. Pharm. CXVII, 351; J. pr. Chem. LXXXI, 318; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 520; Chem. Centr. 1860, 831; Rép. chim. pure II, 296. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 357.

Dijodessigsäure.

ausreichender Menge zu, was daran erkannt wird, daſs weiterer Säurezusatz in einem Tropfen der Flüssigkeit keine Trübung mehr hervorbringt. Ueberläſst man nun die milchige Flüssigkeit sich selbst, so bildet die Säure eine verwirrte Krystallmasse, zum Theil auch ein schweres gelbes Oel, welches nach und nach zu groſsen undurchsichtigen, schwefelgelben Rhomboëdern erstarrt. Die so bereitete Säure ist, nach dem Waschen mit wenig kaltem Wasser und Trocknen, eine krystallinische schwefelgelbe Substanz von schwach saurem metallischem Geschmack und schwachem jodähnlichem Geruch. Sie wirkt nicht auf die Haut wie die entsprechende Bromverbindung, löst sich nur wenig in Wasser und verflüchtigt sich langsam an der Luft. Beim Erhitzen schmilzt sie theilweise, verflüchtigt sich und wird unter reichlicher Jodentwickelung schwarz. Die Salze sind alle schwach gelb, krystallinisch und mit Ausnahme des zerflieſslichen Kali- und Natronsalzes beständig. Das Kalksalz krystallisirt in seideglänzenden Nadeln; das Barytsalz, $C_4HJ_2BaO_4$, bildet groſse rhomboëdrische, in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle. Das Bleisalz, $C_4HJ_2PbO_4$, erhält man am Besten durch Fällung einer stark verdünnten Auflösung von essigs. Bleioxyd mit dem Natronsalz als blaſsgelben krystallinischen, in kaltem Wasser fast unlöslichen Niederschlag. Das Silbersalz, $C_4HJ_2AgO_4$, ist in ähnlicher Weise dargestellt ein gelbes krystallinisches Pulver, welches bei gelindem Erhitzen mit schwacher Explosion und unter Entwickelung von 1 At. Jod zerfällt. — Das dijodessigs. Aethyl erhält man durch Einwirkung von 2 Aeq. Jodkalium auf 1 Aeq. dibromessigs. Aethyl in einem Destillir- und Kühlapparat, wie er zur Bereitung der Gerbsäure dient. In die weite Röhre bringt man das Jodkalium, in die Flasche das mit 3 Vol. Alkohol gemischte dibromessigs. Aethyl. Letzteres wird im Wasserbad im Sieden erhalten, bis alles Jodkalium gelöst ist. Man destillirt dann den Alkohol ab (bis die übergehende Flüssigkeit milchig ist) und versetzt einen

Tropfen des öligen Liquidums, welches sich auf dem Boden der Flasche angesammelt hat, mit etwas Ammoniak. Sind die Krystalle des entstehenden Amids noch weich und entwickeln sie mit etwas Braunstein und Schwefelsäure nicht rein gefärbte Joddämpfe, so ist nicht alles dibromessigs. Aethyl zersetzt und die Digestion mit Alkohol mufs bis zum Zutreffen obiger Probe wiederholt werden. Der ölartige Aether wird nun gut mit Wasser gewaschen und zur Entfernung von etwas aufgelöstem Jod mit ein wenig Quecksilber geschüttelt. Er bildet dann ein gelbliches, in Wasser fast unlösliches Liquidum, welches brennend scharf schmeckt und Augen und Nase stark reizt. Mit wässerigem Ammoniak verwandelt er sich rasch in blafsgelbes, schwerlösliches Dijodacetamid, $C_4H_3J_2NO_2$ (1).

Valeriansäure.

Nach B. J. Crew (2) erhält man krystallisirtes valerians. Ammoniak am leichtesten durch Sättigen des sog. ersten Hydrats der Säure, $C_{10}H_{10}O_4$, mit trockenem Ammoniakgas.

Valeral.

Bittermandelöl verwandelt sich, nach Liebig und Wöhler, durch Einwirkung von Chlor in Chlorbenzoyl; Aldehyd liefert, nach Wurtz, bei gleicher Behandlung Chloracetyl. Th. Kündig (3) hat das Verhalten des Chlors zu Valeral untersucht, um zu entscheiden, ob die hierbei gebildeten Producte den oben genannten analog seien. Beim Durchleiten von Chlorgas durch Valeral erhält man schliefslich ein gelbliches Product, dessen Siedepunkt von 100° auf 190° steigt, wobei eine schmierige

(1) Zur Bestimmung des Jods im Silbersalz der Dijodessigsäure lösen Perkin und Duppa das Salz in der Kälte in sehr verdünntem Ammoniak und schütteln die Lösung mit metallischem Zink, bis sie ganz klar ist. Der Ueberschufs des Zinks und das ausgefällte Silber werden dann abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, welchem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind, und aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung das Jod wie gewöhnlich ausgefällt. — (2) Chem. News II, 316. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXIV, 1; im Ausz. J. pr. Chem. LXXX, 445; Chem. Centr. 1860, 543; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 9; Rép. chim. pure II, 225.

Valeral. halbverkohlte Masse zurückbleibt. Der Siedepunkt des Hauptproducts scheint bei etwa 147° zu liegen. Von den bei der Rectification zwischen 100 und 140°, zwischen 140 und 148° und über 148° aufgefangenen Antheilen erstarrte der mittlere mit saurem schwefligs. Natron vollständig; der erstere lieferte viel, der letztere nur wenig von der krystallisirten Verbindung. Nach dem Abpressen, Waschen mit wenig Wasser, dann mit Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure im leeren Raum lieferte dieselbe bei der Analyse Zahlen, welche einer Verbindung von 1 Mol. Dichlorvaleral mit einem Mol. saurem schwefligs. Natron = $C_{10}H_8Cl_2O_2 + S_2O_4\left\{\begin{matrix}H\\ \\Na\end{matrix}\right\}O_2$ entsprechen. — Leitet man Chlor durch Valeral im Sonnenlicht, so wird mehr Chlor absorbirt, als im zerstreuten Tageslicht; auch in diesem Fall enthält das Product kein Chlorvaleryl; es verhält sich bei der Destillation wie das vorhergehende, liefert aber mit saurem schwefligs. Natron keine feste Verbindung. Bringt man Valeral im Sonnenlicht in mit trockenem Chlor gefüllte Flaschen, so verbrennt ein Theil desselben unter schwacher Verpuffung; im zerstreuten Licht wird, bei Anwendung von 1 Mol. Valeral auf 1 Mol. (Cl_2) Chlor sogleich alles Chlor absorbirt, bei 2 Mol. Chlor verschwindet dieses erst nach 2 Stunden. Das Product enthält ebenfalls kein Chlorvaleryl; der zwischen 135 und 150° übergehende Antheil desselben giebt mit saurem schwefligs. Natron eine reichliche Menge der (chlorhaltigen) festen Verbindung.

Auch bei Einwirkung von Chlor auf Amylalkohol bilden sich Substitutionsproducte des Valerals, sofern nach Kündig's Versuchen der zwischen 140 und 150° übergehende Theil der Producte mit saurem schwefligs. Natron eine chlorhaltige krystallisirte Verbindung in beträchtlicher Menge bildet. Cahours (1) erhielt bekanntlich durch Ein-

(1) Berzelius' Jahresber. XX, 521.

Valeral.

wirkung von Chlor auf Amylalkohol den Chloramylal genannten Körper, für welchen Gerhardt vermuthungsweise die Formel $C_{10}H_8Cl_2O_2$ aufstellte.

R. Fittig (1) hat die Einwirkung von Aetzkalk auf Valeral untersucht. Wird die durch Mischen von Aetzkalk mit reinem Valeral dargestellte dicke breiartige Masse nach mehrwöchentlichem Stehen oder auch nach mehrstündigem Erhitzen im Wasserbad der Destillation unterworfen, so ist in dem Destillat nur wenig Valeral enthalten. Im Rückstand war ziemlich viel valerians. Kalk; das Destillat war ein gelbliches Oel, aus welchem sich durch fractionirte Rectificationen Amylalkohol, ferner ein bei 161 bis 164° siedender Körper $C_{14}H_{14}O_2$ und ein bei 180 bis 185° siedender $C_{12}H_{12}O_2$ isoliren liefsen (das Oel enthielt noch höher, bis zu 250° siedende Substanzen mit gröfserem Kohlenstoff- und kleinerem Wasserstoffgehalt, doch keine Kohlenwasserstoffe in irgend erheblicher Menge). Der Körper $C_{14}H_{14}O_2$ ist eine farblose, angenehm und etwas an Valeral erinnernd riechende Flüssigkeit von 0,835 spec. Gew. bei 14°; bei — 18° bleibt er dünnflüssig; er verbindet sich nicht mit sauren schwefligs. Alkalien (Unterschied vom isomeren Oenanthol); durch Phosphorsuperchlorid wird er, wie das Oenanthol, zu Chlorönanthylen $C_{14}H_{14}Cl_2$ (2). Die zwischen 180 und 185° siedende Flüssigkeit $C_{12}H_{12}O_2$ (3) hat angenehmen Geruch, bei 15° das spec. Gew. 0,842, verbindet sich nicht mit sauren schwefligs. Alkalien, wird durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid zu einer ölförmigen Substanz von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}Cl_2$. Ueber die Constitution der Körper $C_{14}H_{14}O_2$

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIV, 66; J. pr. Chem. LXXX, 440; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 519; Chem. Centr. 1860, 554. Ausführlich Ann. Ch. Pharm. CXVII, 68; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 143. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 465. — (3) Dieser Formel entspricht nicht die bei 224 und 258° gefundene Dampfdichte, 5,833 und 5,711; Fittig vermuthet Zersetzung bei so hoher Temperatur.

und $C_{12}H_{12}O_2$ liefs sich Genaueres nicht feststellen; sie liefsen sich durch Oxydationsmittel nicht zu Säuren umwandeln, durch längeres Erhitzen mit Wasser auf 150° nicht mit diesem vereinigen, und auch Ammoniak wirkte nicht auf sie ein.

Oenanthsäure : Oenanthol.

Delffs (1) beschreibt das von ihm befolgte Verfahren, um aus Ricinusöl Oenanthol oder Fettsäure (Sebacylsäure) darzustellen. Zur Gewinnung des Oenanthols wird das Ricinusöl der trockenen Destillation unterworfen, bis etwa $^1/_4$ übergegangen ist, und von dem entwässerten Destillat der zwischen 155 und 273° siedende Antheil durch Schütteln mit einer Auflösung von saurem schwefligs. Natron in die bekannte feste Verbindung verwandelt, aus welcher sodann das Oenanthol durch Destillation mit wässerigem kohlens. Natron abgeschieden wird. Zur Darstellung der Fettsäure empfiehlt Delffs, zu schmelzendem und mit wenig Wasser versetztem Kalihydrat das doppelte Gewicht Ricinusöl fliefsen zu lassen und das Erhitzen nur so lange fortzusetzen, bis die Masse sich schwach gelblich färbt; der in Wasser gelöste Rückstand wird siedend heifs mit Salzsäure zersetzt, wo beim Erkalten des Filtrats die Fettsäure in voluminösen Nadeln krystallisirt.

Fittig (2) untersuchte die Einwirkung von Aetzkalk auf Oenanthol in entsprechender Weise, wie S. 319 beim Valeral angegeben wurde. Im Destillationsrückstand war önanthyls. Kalk enthalten. Aus dem Destillat liefsen sich durch oft wiederholte fractionirte Rectification erhalten: zwischen 95° und 100° siedendes Oenanthylen $C_{14}H_{14}$, isomere Flüssigkeiten, die bei 122 bis 125° (spec. Gew. 0,737 bei 20°; nach Fittig's Vermuthung ist diese Flüssigkeit Caprylen $C_{16}H_{16}$) und bei 144 bis 146° siedeten (letztere

(1) N. Jahrb. Pharm. XIII, 345; Chem. Centr. 1860, 758. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXVII, 76; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 144; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 181.

Flüssigkeit von 0,757 spec. Gew. bei 20°,5 und 4,51 Dampfdichte ist nach Fittig $C_{18}H_{18}$), ein noch höher, bei 163 bis 165° siedender isomerer Kohlenwasserstoff (nicht mit Sicherheit nachgewiesen), bei 171 bis 173° siedender Oenanthylalkohol (nicht rein darzustellen), bei 253 bis 254° siedendes Oenanthylaceton $C_{26}H_{26}O_2$ (1) (letzteres durch secundäre Zersetzung des önanthyls. Kalks entstanden).

Caprinsäure.

Nach der vorläufigen Mittheilung von A. Fischer (2) ist die Säure, welche in dem Weinfuselöl, dem fabrikmäfsig bereiteten s. g. Oenanthäther enthalten ist, weder die frühere nicht existirende Oenanthsäure $C_{14}H_{14}O_3$, noch Pelargonsäure $C_{18}H_{18}O_4$, sondern ein Gemenge von Caprinsäure und Capryläure.

Caprinylaldehyd.

J. R. Wagner (3) macht auf die Aehnlichkeit des Hauptbestandtheils des Rautenöls, des Caprinylaldehyds, mit dem gewöhnlichen Aldehyd aufmerksam. Dasselbe scheidet aus einer mit Ammoniak versetzten Silberlösung das Silber spiegelnd und cohärent mit solcher Leichtigkeit aus, dafs Wagner es zur Versilberung des Glases empfiehlt. Es bildet mit Ammoniak und Aminbasen krystallinische Verbindungen, ebenso mit zweifach-schwefligs. Ammoniak (4). Die beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung der Ammoniakverbindung entstehenden Krystalle zersetzen sich leicht, für sich wie mit schweren Metallsalzen, unter Austreten des Schwefelwasserstoffs. Beim Kochen mit Kali entwickelt sich Ammoniak, es scheidet sich Rautenöl ab und die Lösung enthält Schwefelkalium. Mit Schwefelkohlenstoff verbindet sich trocknes Caprinylaldehyd-Ammoniak bei dem Digeriren, indem wahrscheinlich Carbothiocaprinaldin, $C_{42}H_{42}N_2S_4$, entsteht. Behandelt man die wässerige Lösung des Caprinyl-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 299. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXV, 247; Compt. rend. LI, 104. — (3) N. Jahrb. Pharm. XIII, 219; Chem. Centr. 1861, 32. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 518; f. 1852, 620.

aldehyd-Ammoniaks mit Blausäure und dann mit Salzsäure, so entsteht neben Salmiak das salzs. Salz des Alanins der Caprinylreihe. Dafs das Rautenöl nicht immer Caprinylaldehyd, sondern auch die nächsten Homologen desselben enthält, zeigen die Versuche von Williams (1). Wagner bestätigt neuerdings die frühere (2) Beobachtung der künstlichen Bildung des Rautenöls als Zersetzungsproduct der Oelsäure durch Schwefelsäure.

Fette Säuren der Cocosbutter.

A. C. Oudemans (3) hat die Cocosbutter von Neuem untersucht, um zu entscheiden, ob die bisher zweifelhafte, als Cocinsäure bezeichnete Säure von der Formel $C_{26}H_{26}O_4$ darin enthalten ist. Das Resultat seiner Versuche ist, dafs eine Säure von der Formel $C_{26}H_{26}O_4$ oder $C_{22}H_{22}O_4$ (Saint-Evre) in der Cocosbutter nicht vorhanden ist, dafs vielmehr die festen fetten Säuren derselben hauptsächlich aus Laurinsäure mit wenig Myristin- und Palmitinsäure bestehen. In den flüchtigeren Säuren der Cocosbutter findet Oudemans Capronsäure und Caprylsäure; über das Vorhandensein der Caprinsäure behält er sich weitere Mittheilung vor.

Fette Säuren des Dika-Brotes.

Oudemans (4) hat ferner eine Untersuchung der fetten Säuren ausgeführt, welche aus dem Fett des s. g. Dika-Brotes durch Verseifung erhalten werden. Das als Surrogat für Cacaobohnen in den Handel gebrachte Dika-Brot besteht aus den mandelartigen Früchten einer Art des Mangabaums (*Mangifera Gabonensis* Aubry-Lecomte), welche auf der afrikanischen Küste von Sierra Leone bis zum Gabon in grofser Menge angetroffen wird. Die gröblich gepulverten Mandeln werden zu cylindrischen, etwa

(1) Jahresber. f. 1858, 442; vgl. Hallwachs im Jahresber. f. 1859, 506. — (2) Jahresber. f. 1849, 435. — (3) Scheik. Onderz. III deel, 1. stuk, 84; J. pr. Chem. LXXXI, 367; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 192; Rép. chim. appliquée II, 391. — (4) Scheik. Onderz. III deel, 1. stuk, 72; J. pr. Chem. LXXXI, 356; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 184; Rép. chim. appliquée II, 390.

7 Pfund schweren Broten geformt und bilden dann als Dika-Brot ein Hauptnahrungsmittel der Eingeborenen. Durch Kochen mit Wasser oder durch Pressen in der Wärme erhält man aus dem Dika-Brot 79 bis 80 pC. eines bei 30° schmelzenden, der Cacaobutter ähnlichen Fettes. Das von Oudemans mittelst Aether dem Dika-Brot entzogene Fett (56 pC.) war hart, gelb, eigenthümlich riechend und schmolz bei 33°,5. Die durch Verseifung daraus nach dem Verfahren von Heintz abgeschiedenen fetten Säuren bestanden aus Myristinsäure $C_{28}H_{28}O_4$ (Schmelzp. 53°), mehr als die Hälfte betragend, und aus Laurinsäure $C_{24}H_{24}O_4$ (Schmelzp. 43°,5). Oelsäure, Buttersäure, Capronsäure oder Caprylsäure waren nicht aufzufinden. Die Laurinsäure verflüchtigt sich bei der Destillation des Säuregemenges mit Wasser, ähnlich den homologen Säuren von niedrigerem Atomgewicht.

Fett der Cylicodaphne sebifera.

Von der zu den Laurineen gehörigen, auf Java wachsenden *Cylicodaphne sebifera* Bl. wird durch Zerkleinern der gekochten und getrockneten Früchte und Auspressen in der Wärme ein (40 pC. der Früchte betragendes) Fett gewonnen, welches Gorkom (1) untersuchte. Dasselbe schmilzt bei 45°; es verseift sich leicht und enthält nach Gorkom 14 pC. Elaïn und 85,2 Laurostearin.

Fett der Pistacia lentiscus.

Leprieur (2) hat Mittheilungen gemacht über das Fett, welches aus den Beeren der in Algerien häufigen, zu den Terebinthaceen gehörigen *Pistacia lentiscus* durch Zerkleinern und Auskochen derselben in reichlicher Menge (20 bis 25 pC. der Beeren betragend) gewonnen wird. Dieses scharf schmeckende Fett ist dunkelgrün, erst bei 32 bis 34° ganz flüssig, und läfst sich durch theilweises Erstarren und Abgiefsen des noch Flüssigen zu einem bei

(1) Aus d. Natuurk. Tijdschrift v. Nederl. Indie XVIII, 410 in Rép. chim. appliquée II, 125. — (2) J. pharm. [3] XXXVII, 251; Rép. chim. appliquée II, 328.

34 bis 35° schmelzenden weifsen krystallinischen und einem noch bei 0° flüssig bleibenden dunkelgrünen Fett zerlegen.

Japanisches Pflanzenwachs.

C. T. Jackson u. W. Rogers (1) und Bleekrode (2) haben über s. g. japanisches Pflanzenwachs Mittheilungen gemacht, welche, ohne die chemische Natur der untersuchten Substanzen genauer festzustellen, es wahrscheinlich sein lassen, dafs verschiedene Körper unter jener Bezeichnung zusammengeworfen werden.

Age oder Axin.

F. Hoppe (3) hat ein unter dem Namen *Age* oder *Axin* in Mexico als Arzneimittel verwendetes und nach der mexicanischen Pharmacopoe von 1846 aus dem *Coccus axin* La Slave's gewonnenes trocknendes Fett auf seine Bestandtheile untersucht. Nach einer Mittheilung von Friedel wird dieses Fett aus der genannten, in Mexico in förmlichen Plantagen gezogenen, auf einer *Schinus* (*Sch. molle* L.?) lebenden Coccusart durch Erhitzen der Thiere mit Wasser ausgeschmolzen. Es riecht angenehm nach Arnicablüthen und trocknet auf der Haut, nach Art des Collodiums, zu einer haftenden, elastischen (von den Mexicanern defshalb als äufserliches Mittel und als Firnifs vielfach verwertheten) Membran aus. Es ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Alkohol, und leichtlöslich in Aether, mit Ausnahme des an der Luft (durch Sauerstoffaufnahme) erhärteten Antheils. Der Schmelzpunkt des in Aether löslichen Theils liegt bei 31°. Bei der trockenen Destillation entwickelt es Acroleïn. Aus dem verseiften Fett isolirte Hoppe eine krystallisirbare, bei 42° schmelzende Säure von der Zusammensetzung der Laurinsäure, $C_{24}H_{24}O_4$, und eine braune ölartige, etwas über 0° erstar-

(1) Aus Proc. Boston Soc. Nat. Hist. VII, 54 in Rép. chim. appliquée II, 142, 296. — (2) Aus Natuurk. Tijdschr. v. Nederlandsch Indie XXI, 303 in Rép. chim. appliquée II, 388. — (3) J. pr. Chem. LXXX, 102; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 625; Rép. chim. pure III, 158.

rende, sehr leicht trocknende Säure, die *Axinsäure*, deren wahrscheinlichste Formel $C_{36}H_{28}O_4$ sei. Durch Sauerstoffaufnahme verwandelt sich die Axinsäure theils in eine in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Substanz, das *Aginin*, theils in eine in Alkohol und Aether lösliche, bei 35° schmelzbare Säure, welche Hoppe für identisch mit Gössmann's Hypogaesäure (1), $C_{32}H_{30}O_4$, hält. Das Aginin ist amorph, spröde, hellgelb, schon bei 80° braun werdend, indem sich dabei Wasser und farblose, von Kali verschluckbare Gase entwickeln; die Analyse gab 58,3 bis 60,3 pC. Kohlenstoff und 6,7 bis 7,5 pC. Wasserstoff.

Knochenmarkfett.

Nach einer Untersuchung von C. Eylerts (2) liegt der Schmelzpunkt des reinen Knochenmarkfettes des Ochsen bei 45°,5, der Erstarrungspunkt bei 35°; es löst sich bei 12° in 42 Th. Aether von 0,73 spec. Gew., in 2420 Th. Alkohol von 90 pC. und in 40 Th. Terpentinöl; in der Wärme nehmen Aether und Terpentinöl nahezu gleiche Theile, siedender Alkohol $^1/_{150}$ davon auf. Als Verseifungsproducte erhielt Eylerts aus dem Knochenmarkfett neben Glycerin ein Säuregemenge, aus welchem Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$, Oelsäure $C_{36}H_{34}O_4$ und eine neue Säure, die *Medullinsäure* $C_{42}H_{42}O_4$, abgeschieden wurden. Letztere ist zu etwa 10 pC. in dem Gemenge enthalten, ihr Schmelzpunkt liegt bei 72°,5. Die Palmitinsäure beträgt etwa 46 pC., die Oelsäure 44 pC.; Stearinsäure wurde nicht aufgefunden.

Leberthran.

J. Attfield (3) hat die Analysen mitgetheilt *A* von Leberthran, welcher während 10 Jahren in einer genau verschlossenen Flasche aufbewahrt war, *B* von einer Portion desselben Leberthrans, die während der nämlichen Zeit in einem nur mit Musselin zugebundenen Gefäfs ge-

(1) Jahresber. f. 1855, 520. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 330; Arch. Pharm. [2] CIV, 129; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 800. — (3) Chem. News II, 99; im Ausz. Rép. chim. pure II, 433.

standen hatte. Es ergab, nach dem Beseitigen etwa darin enthaltenen Wassers durch Schütteln mit Chlorcalcium :

A :	77,44 pC. C;	11,27 H;	11,29 O;
B :	72,71 „	10,14 „	17,15 „ .

Hieraus berechnet sich, dafs der Leberthran während jener Zeit 5,52 pC. seines Gewichtes oder sein 51,6faches Volum Sauerstoff aufgenommen hatte. Derselbe war ganz dickflüssig geworden und erschien im reflectirten Lichte schwach trübe.

Abkömmlinge der Harnsäure : Parabansäure.

Die Krystalle der Parabansäure bestimmte vom Rath (1) als monoklinometrische Combinationen $\infty P \infty$. $(\infty P \infty)$. ∞P . $+ P$. $- P$. $+ P\infty$. $- P\infty$ u. a., mit dem Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 1,3013 : 1 : 0,6163 und dem Winkel der beiden geneigten Axen = 92°54,5′ (es ist $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 75°9′, $\infty P \infty : + P\infty$ = 112°57′, $\infty P \infty : - P\infty$ 117°42′). Vom Rath erörtert noch, dafs die Resultate seiner krystallographischen Untersuchung der Parabansäure keineswegs mit den von Schabus (2) gefundenen übereinstimmen.

Alloxan.

Dafs das Alloxan sich freiwillig umsetzt, ist — wie früher schon von Gregory — neuerdings von Baumert (3) und auch von Heintz (4) beobachtet worden. Nach Baumert's Versuchen erzeugt sich hierbei neben Alloxantin noch Parabansäure und wahrscheinlich Kohlensäure, nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Alloxan}}{3(C_8N_2H_2O_8)} = \underset{\text{Alloxantin}}{C_{16}H_4N_4O_{14}} + \underset{\text{Parabansäure}}{C_6H_2N_2O_6} + C_2O_4.$$

Heintz fand in dem zersetzten Alloxan kein Alloxantin, wohl aber oxalurs. Ammoniak, oxals. Ammoniak, Harnstoff und einen vierten, dem Allantoïn in seinen

(1) Pogg. Ann. CX, 96. — (2) Jahresber. f. 1854, 470. — (3) Nach einer Mittheilung durch G. vom Rath in Pogg. Ann. CX, 98. — (4) Pogg. Ann. CXI, 436; Chem. Centr. 1861, 81.

Alloxan.

Eigenschaften nahe stehenden, doch aber davon verschiedenen Körper. In einer späteren Mittheilung zeigt Heintz (1), dafs die Ursache, warum er in dem zersetzten Alloxan kein Alloxantin und keine Parabansäure gefunden habe, darin zu suchen sei, dafs dasselbe schon in einem weiter vorgeschrittenen Stadium der Zersetzung sich befand. Er nimmt an, dafs das krystallisirte Alloxan, wie Baumert fand, zuerst in Kohlensäure, Alloxantin und Parabansäure sich umsetze und dafs sodann das gelöste Alloxantin unter langsamer Sauerstoffaufnahme wieder in Alloxan übergehe. Letzteres erleide dann neuerdings obige Umsetzung bis zum Verschwinden des Alloxantins. Die Parabansäure aber verwandele sich durch Wasseraufnahme langsam in Oxalursäure, dann in Oxalsäure und Harnstoff, und letzterer endlich in kohlens. Ammoniak. Bei einer wiederholten Untersuchung von zersetztem Alloxan begegnete Heintz im Wesentlichen allen diesen Zersetzungsproducten.

Pseudoharnsäure.

A. Schlieper und A. Baeyer (2) haben durch Einwirkung von cyans. Kali auf Uramil eine neue Säure, die Pseudoharnsäure, $C_{10}H_6N_4O_8$, erhalten. Das Kalisalz dieser Säure setzt sich krystallinisch ab, beim Erhitzen von Uramil (oder Murexid) mit einem Ueberschufs einer concentrirten Lösung von cyans. Kali, bis die Flüssigkeit an der Luft sich nicht mehr röthet. Versetzt man die Lösung des umkrystallisirten Kalisalzes in Kalilauge mit Salzsäure, so schlägt sich die Pseudoharnsäure als weifses krystallinisches, aus kleinen Prismen bestehendes Pulver nieder. Sie verliert bei 160° Nichts an Gewicht, ist geschmack- und geruchlos, sehr wenig löslich in Wasser, aber leicht löslich in ätzenden Alkalien; sie zersetzt kohlens. und essigs. Salze und liefert mit Salpetersäure leicht Alloxan. In Wasser vertheilt und mit Bleihyperoxyd erhitzt entwickelt sie Kohlensäure

(1) Pogg. Ann. CXII, 79. — (2) Instit. 1860, 182.

Pseudoharnsäure.

und es entsteht oxals. und pseudoharns. Bleioxyd, aber kein Allantoïn; nach Beendigung der Reaction enthalten die Mutterlaugen aufser Harnstoff wahrscheinlich oxalurs. Bleioxyd. Uebermangans. Kali zersetzt die Säure schon in der Kälte. — Die pseudoharns. Salze erhält man leicht durch Behandlung der Hydrate der Basen, der kohlens. oder essigs. Salze mit der Säure oder durch doppelte Zersetzung; sie entstehen auch direct durch Einwirkung von Uramil auf die entsprechenden cyans. Salze. Das Ammoniaksalz erhält man leicht durch Erhitzen von Uramil mit einer Auflösung von schwefels. Ammoniak und cyans. Kali. Die Salze sind, mit Ausnahme des Natronsalzes, schwerlöslich in Wasser; sie schmelzen beim Glühen unter Bildung von Cyanmetall. — Das *pseudoharns. Ammoniak*, $C_{10}H_5(NH_4)N_4O_8 + 2HO$, bildet, aus der Lösung der Säure in heifsem verdünntem Ammoniak krystallisirend, kleine Blättchen oder voluminöse Nadeln, welche in concentrirtem Ammoniak nicht löslicher sind als in verdünntem, auch sich nicht mit mehr Ammoniak verbinden. Das Salz verliert über 100° die 2 At. Krystallwasser; über 130° wird es roth, unter Verlust von Ammoniak. Das Aethylamin- und Anilinsalz gleichen dem Ammoniaksalz. — Das *pseudoharns. Natron*, $C_{10}H_5NaN_4O_8 + 4HO$, bildet blumenkohlähnlich gruppirte Prismen, welche sich leicht in heifsem Wasser lösen. Bei 140° verliert das Salz 4 At. Wasser. Aus seiner Lösung in ätzendem Natron wird durch Alkohol das Salz amorph, mit derselben Zusammensetzung ausgefällt. — *Pseudoharns. Kali*, $C_{10}H_5KN_4O_8 + 2HO$, bildet kleine glänzende Schüppchen, welche erst über 140° wasserfrei und bei 180° unter Zersetzung roth werden. Ein Salz mit 2 At. Kali scheint nicht zu existiren. — Das Kalksalz erhält man in schönen Prismen beim Fällen der kochenden Lösung eines der vorhergehenden Salze mit Chlorcalcium. — *Pseudoharns. Baryt*, $C_{10}H_5BaN_4O_8 + 5HO$, bildet kugelig vereinigte feine lange Nadeln. Auch das Kupferoxyd-, Quecksilberoxydul-, Quecksilberoxyd-

und das (2 At. Wasser enthaltende) Bleioxydsalz sind krystallisirbar; das Silbersalz ist sehr leicht zersetzbar.

Organische Basen. Phosphorbasen.

A. W. Hofmann (1) hat seine Untersuchung über die Phosphorbasen in mehrfacher Richtung ausgedehnt und die Resultate theils in ausführlicher Abhandlung, theils in vorläufigen Notizen bekannt gemacht. Wir theilen hier das auf die Darstellung des Triäthylphosphins, das Verhalten des Triäthylphosphinoxyds und Triäthylphosphinsulfids Bezügliche mit, soweit hierdurch frühere, im Jahresbericht schon enthaltene Angaben ergänzt werden.

Zur Abscheidung des Triäthylphosphins aus der Chlorzinkverbindung, welche sich bei der Einwirkung des Phosphorchlorürs auf Zinkäthyl bildet (2), findet Hofmann es zweckmäſsiger, die Doppelverbindung geradezu mit Wasser zu mischen und in einer mit Wasserstoff gefüllten Retorte durch langsam einflieſsende Kalilauge zu zersetzen. Man destillirt bei guter Abkühlung auf einem Sandbade in möglichst langsamem Wasserstoffstrom, wo das Triäthylphosphin neben Wasser übergeht und auf letzterem schwimmt. Die Ausbeute steht indeſs nie im Verhältniſs zu dem Gewichte der angewendeten Materialien. Beim Erhitzen von 1 Aeq. Phosphorchlorür, 3 Aeq. Jodäthyl und überschüssigem Zink auf 150° bilden sich nur Spuren von Triäthylphosphin. In einer Mischung von Zink, Phosphor und trockenem Jodäthyl bilden sich bei mehrstündigem Erhitzen auf 150 bis 160° neben viel rothem Phosphor und Zinkäthyl (das sich beim Behandeln des Röhreninhalts mit

(1) Phil. Trans. f. 1860, Part II; Chem. Soc. Qu. J. XIII, 289; Ann. Ch. Pharm., Suppl. I, 1; im Ausz. bezüglich der Angaben über Triäthylphosphinoxyd, Lond. R. Soc. Proc. X, 603; Rép. chim. pure III, 201. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 370.

Phosphorbasen.

Wasser durch Entwickelung von Aethylwasserstoff zu erkennen giebt) vorzugsweise drei phosphorhaltige Verbindungen in wechselnden, von der Dauer der Reaction und der Temperatur abhängenden Verhältnissen. Der in warmem Wasser lösliche Theil des braunen Röhreninhalts setzt beim Verdampfen eine Verbindung von Triäthylphosphoniumjodid mit Jodzink $C_{12}H_{16}PZnJ_2 = [(C_4H_5)_3H, P]J, ZnJ$, als anfangs ölartige, dann krystallinisch erstarrende Masse ab. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Wasser und aus Alkohol gewinnt man diese Verbindung in schönen grofsen Krystallen, welche mit Kali schon in der Kälte Triäthylphosphin entwickeln. Eine Lösung von Triäthylphosphoniumjodür giebt mit Jodzink einen sich ähnlich verhaltenden krystallinischen Niederschlag. Beim weiteren Verdampfen der Mutterlauge des Doppelsalzes scheidet sich die (S. 331 näher zu beschreibende) Verbindung von Triäthylphosphinoxyd mit Jodzink, $C_{12}H_{15}PO_2$, ZnJ, und dann Teträthylphosphoniumjodid (oder seine Verbindung mit Jodzink) aus. Die Bildung dieser Verbindungen erfolgt nach den Gleichungen : $8 C_4H_5J + P_2 + 3 Zn_2 = 2[(C_4H_5)_3HP, J, ZnJ] + 4 ZnJ + 2 (C_4H_4)$, und : $8 C_4H_5J + P_2 + 3 Zn_2 = 2[(C_4H_5)_4P, J, ZnJ] + 4 ZnJ$. Das Triäthylphosphinoxyd-Jodzink entsteht auf Kosten der Luft in der Röhre : $2[(C_4H_5)_3P] + O_4 + 2 ZnJ = 2[(C_4H_5)_3PO_2, ZnJ]$. Die Jodzinkverbindungen des Triäthyl- und des Teträthylphosphoniums können (durch Destillation mit Kalihydrat in einer Atmosphäre von Wasserstoff) zur Darstellung von Triäthylphosphin in kleinerem Mafsstabe und ohne besondere Apparate dienen.

Die Rückstände von der Darstellung des Triäthylphosphins lassen sich nach Hofmann zur Gewinnung gröfserer Mengen von Triäthylphosphinoxyd verwerthen. Man destillirt dieselben (zuletzt trocken) in einer kupfernen Retorte und rectificirt das übergegangene Oel (sammt dem durch Kalihydrat aus dem verdampften Destillat abgeschiedenen) nach 24stündiger Berührung mit festem Kali-

Phosphorbasen.

hydrat. Der zuerst übergehende Antheil enthält noch Spuren von Wasser und Triäthylphosphin, der Rest ($^9/_{10}$) erstarrt in der gewechselten Vorlage und ist reines Triäthylphosphinoxyd. Die Analyse entspricht der Formel $C_{12}H_{15}PO_2$ = $(C_4H_5)_3PO_2$. Es ist in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnifs löslich und scheidet sich beim Verdampfen dieser Lösungen oder beim Vermischen der alkoholischen Lösung mit Aether stets im flüssigen Zustande aus. In Krystallen und zwar in langen, nicht ausgebildeten Nadeln erhält man es nur beim Erstarren der geschmolzenen Substanz. Der Schmelzpunkt, wie auch der Erstarrungspunkt, liegt bei 44°; der Siedepunkt bei 240° (corrig.). Die Dampfdichte ist bezogen auf Wasserstoff = 66 (gef. 66,3), bezogen auf Luft = 4,63 (gef. 4,60). Das Triäthylphosphin nimmt so leicht Sauerstoff auf unter Bildung des Oxyds, dafs eine mit der Base getränkte Papierkugel in ein mit Quecksilber abgesperrtes Luftvolum gebracht nach etwa 2 Stunden den ganzen Sauerstoffgehalt desselben absorbirt hat. — Beim Vermischen der Lösungen von Triäthylphosphinoxyd und Jodzink bildet sich (auch bei Gegenwart von überschüssigem Jod- oder Chlorwasserstoff) ein bald krystallinisch werdender Niederschlag einer Doppelverbindung $C_{12}H_{15}PO_2$, ZnJ, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird. Die Krystalle sind in warmem Wasser und in Alkohol leicht löslich; sie schmelzen bei 99°. Nach Q. Sella's Untersuchung (1) gehören diese Krystalle dem monoklinometrischen System an; sie zeigen die Flächen $\infty P \infty$. $(\infty P \infty)$. $0P$. ∞P . $(P\infty)$. — P mit den Neigungen $\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt = 95°18′, $\infty P \infty : \infty P$ = 132°21′, $\infty P \infty : 0P$ = 96°47′, $0P : \infty P$ = 94°34′,

(1) Sella's krystallographisch-physikalische Untersuchungen der von Hofmann dargestellten Verbindungen finden sich ausführlich mitgetheilt in des Ersteren Abhandlung : Sulle forme cristalline di alcuni sali derivati dall' ammoniaca, Torino 1861 (aus d. Memorie della Reale Academia delle Scienze di Torino [2] XX).

$0P : (P\infty) = 124^0 24'$, $\infty P : -P = 154^0 8'$; Zwillingsverwachsung kommt vor mit 0P als Zusammensetzungsfläche; die Krystalle zeigen Fettglanz, auf dem Bruch Glasglanz, sind etwas härter als Gyps, deutlich spaltbar parallel 0P und ∞P. — Versetzt man wasserfreies Triäthylphosphinoxyd mit einer gesättigten Lösung von Platinchlorid in absolutem Alkohol, so scheiden sich Krystalle der Platinverbindung eines Oxychlorürs der Phosphorbase von der Formel : $C_{48}H_{60}P_4O_6Pt_2Cl_6 = 3[(C_4H_5)_3PO_2], (C_4H_5)_3PCl_2, 2PtCl_2$, ab. Diese Verbindung löst sich in jedem Verhältnifs in Wasser; sie ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether; sie krystallisirt beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung in oft sehr grofsen, orangerothen sechsseitigen Tafeln, nach Sella's Bestimmung monoklinometrischen Combinationen $\infty P\infty . 0P . \infty P . + P\infty . + P . + \frac{1}{2}P$ mit den Neigungen $\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt $= 113^0 22'$, $0P : \infty P\infty = 106^0 18'$, $0P : \infty P = 98^0 52'$, $0P : + P\infty = 110^0 12'$, $\infty P : + P = 160^0 3'$ und deutlicher Spaltbarkeit parallel $+ P\infty$ und ∞P. — Mit Goldchlorid bildet das Triäthylphosphinoxyd eine in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche, ölartige, nur schwierig krystallinisch werdende Verbindung. Auch die Verbindung mit Zinnchlorür ist ölartig. Quecksilberchlorid ist ohne Einwirkung. — *Triäthylphosphinoxychlorid*, $C_{24}H_{30}P_2O_2Cl_2 = (C_4H_5)_3PO_2 + (C_4H_5)_3PCl_2$, bildet sich beim Ueberleiten von trockenem salzs. Gas über in einer U-Röhre geschmolzenes Triäthylphosphinoxyd. Es entstehen anfangs Krystalle, dann eine zähe Flüssigkeit, welche sich beim Entfernen des Salzsäureüberschusses durch Erwärmen in eine sehr zerfliefsliche, in Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Krystallmasse verwandelt. Mit Platinchlorid und Jodzink giebt dieses Oxychlorid dieselben Doppelverbindungen, wie das Oxyd. Einmal erhielt Hofmann mit Jodzink die in farblosen Octaëdern krystallisirende Verbindung $C_{24}H_{30}P_2O_2Cl_2Zn_2J_2 = (C_4H_5)_3PO_2, ZnJ + (C_4H_5)_3PCl_2, ZnJ$.

Phosphorbasen.

Das (schon früher analysirte) *Triäthylphosphinsulfid*, $C_{12}H_{15}PS_2$, ist, obwohl sehr leicht krystallisirend, doch nur schwierig in wohlausgebildeten Krystallen zu erhalten (diese sind nach Sella nadelförmige hexagonale Combinationen $\infty P . P$, selten mit $\infty P 2$, wo $P : P$ in den Endkanten = 143°16′, in den Seitenkanten = 78°9′, $P : \infty P$ = 129°4′). Es bildet sich, wie durch directe Verbindung der Phosphorbase mit Schwefel, fast stets auch als secundäres Zersetzungsproduct bei der Einwirkung der (nachstehend angegebenen) Schwefelverbindungen auf Triäthylphosphin. — Schwefelwasserstoff ist ohne Einwirkung auf Triäthylphosphin, auch bei Gegenwart von Luft. Mit einigen Tropfen Triäthylphosphin versetztes Schwefelwasserstoffwasser hält sich in lufterfüllten Gefäfsen weit länger, als ohne diesen Zusatz. In einer Atmosphäre von Kohlensäure zeigt Mercaptan, selbst bei 100°, keine Einwirkung auf Triäthylphosphin; bei Luftzutritt bilden sich aber bald Krystalle von Triäthylphosphinsulfid neben Alkohol, indem das zuerst entstehende Triäthylphosphinoxyd seinen Sauerstoff gegen den Schwefel des Mercaptans austauscht. Durch Behandlung des stabileren Triäthylphosphinoxyds mit Mehrfach-Schwefelkalium oder Schwefelammonium gelingt es nicht, Triäthylphosphinsulfid zu erzeugen; auch läfst sich ersteres über Natrium ohne die geringste Veränderung abdestilliren, während das Sulfid von dem schmelzenden Metall unter Rückbildung von Triäthylphosphin zersetzt wird. Auch durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure verwandelt sich das Sulfid (unter Schwefelsäurebildung) in Oxyd.

Die Verbindung des Triäthylphosphins mit Schwefelkohlenstoff, $C_{14}H_{15}PS_4$, deren Bildungsweise und wichtigeren Eigenschaften schon im Jahresber. f. 1858, 334 angegeben sind, schiefst aus einer ätherischen Auflösung beim freiwilligen Verdunsten in einem hohen Cylinder in grofsen, tiefrothen Krystallen an, deren Form ebenfalls von Q. Sella ermittelt ist (die monoklinometrischen Com-

Phosphorbasen.

binationen zeigen die Flächen $\infty P \infty$. $(\infty P \infty)$. $0 P$. ∞P . $+ P \infty$ mit den Neigungen $\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt = 55°19′, $0 P : \infty P \infty$ = 123°11′, $0 P : \infty P$ = 119°0′, $0 P : + P \infty$ = 122°47′; die Krystalle sind deutlich spaltbar parallel $(\infty P \infty)$ und $\infty P \infty$). — Bezüglich der Zersetzung, welche die Schwefelkohlenstoffverbindung des Triäthylphosphins bei Gegenwart von Wasser erleidet, erwähnt Hofmann jetzt, dafs dieselbe ebensowohl in mit Luft oder Kohlensäure erfüllten, wie in luftleeren Gefäfsen eintrete und dafs die Producte je nach der Dauer der Einwirkung des Wassers wechseln können. Neben dem Hauptproduct Triäthylphosphinsulfid entsteht hierbei Triäthylphosphinoxyd, Methyltriäthylphosphoniumoxydhydrat und Schwefelkohlenstoff, welcher letztere ganz oder theilweise in Schwefelwasserstoff und Kohlensäure übergehen kann : $4[(C_4H_5)_3P, C_2S_4] + 2H_2O_2 = 2[(C_4H_5)_3PS_2] + (C_4H_5)_3PO_2 + \left.\begin{matrix}[(C_2H_3)(C_4H_5)_3P]\\H\end{matrix}\right\}O_2 + 3C_2S_4$. Als secundäres Product der Einwirkung des gegen Ende der Operation reichlich vorhandenen Schwefelwasserstoffs tritt noch ein in gelben Krystallen anschiefsender Körper auf, dessen Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist. So wie sich der Schwefelkohlenstoff als Reagens auf Phosphorbasen benutzen läfst, so sind letztere umgekehrt mit Vortheil zur Nachweisung des Schwefelkohlenstoffs (im Steinkohlenbenzol, Steinkohlenleuchtgas) anwendbar (1).

Die durch Einwirkung von Schwefelcyanphenyl auf Triäthylphosphin entstehende (im Jahresber. f. 1858, 335 ebenfalls schon beschriebene) harnstoffartige Verbindung, $C_{26}H_{20}NPS_2$, krystallisirt nach Q. Sella in hellgelben monoklinometrischen Combinationen mit den Flächen ∞P . $\infty P \infty$. $(\infty P \infty)$. $0 P$ und den Neigungen ∞P :

(1) Vgl. S. 81.

Phosphorbasen.

∞P im orthodiagonalen Hauptschnitt = 91°6′, 0P : ∞P = 109°50′, 0P : ∞P∞ = 118°58′; die Krystalle spalten deutlich parallel ∞P∞, faserig parallel ∞P; sie haben nahezu die Härte des Gypses.

Die durch Einwirkung von Senföl auf Triäthylphosphin entstehende Verbindung (Jahresber. f. 1858, 337) erhält man am leichtesten rein, wenn die Reaction in ätherischer Lösung stattfindet. Der mit kaltem Aether gewaschene, aus siedendem Aether umkrystallisirte Körper hat die Formel $C_{20}H_{20}NPS_2 = \left.\begin{matrix}(C_2S_2)'' \\ (C_4H_5)_3 \\ (C_4H_5)(C_6H_5)\end{matrix}\right\} NP$ und verhält sich in jeder Beziehung wie die entsprechende (ebenfalls mit Thiosinamin isomorphe) Phenylverbindung. Er schmilzt bei 68°, erstarrt bei 61° und zersetzt sich in höherer Temperatur, wie letztere, unter Entwickelung eines widerwärtigen Geruchs und Bildung von Triäthylphosphinsulfid. Die äufserst leicht anschiefsenden farblosen Krystalle sind nach Sella's Bestimmung monoklinometrische Combinationen mit den Flächen ∞P∞ . 0P . ∞P . + P∞ . + 2P∞ . + 1/2P und den Neigungen ∞P : ∞P im orthodiagonalen Hauptschnitt = 132°27′, 0P : ∞P = 99°45′, 0P : ∞P∞ = 115°15′, 0P : + P∞ = 130°36′, 0P : + 2P∞ = 100°54′; die Krystalle sind weniger hart als Gyps, spalten leicht und deutlich parallel ∞P∞ und 0P. — Das Platinsalz der Allylverbindung, $C_{20}H_{21}NPS_2$, Cl, $PtCl_2$, ist ein hellgelber, schuppiger, in heifsem Wasser schmelzender Niederschlag. — Mit Jodallyl und Triäthylphosphin entsteht unter heftiger Einwirkung das aus Alkohol in Nadeln krystallisirende *Triäthylallylphosphoniumjodid* $[(C_4H_5)_3(C_6H_5)P]J$. Das aus letzterem dargestellte Triäthylallylphosphoniumoxydhydrat giebt mit Schwefelblausäure ein in Wasser äufserst lösliches Salz, welches mit obigem (aus Senföl und Triäthylphosphin entstehenden) Harnstoff zwar isomer, aber vollkommen davon verschieden ist. — Mit den Schwefelcyanverbindungen des

Phosphorbasen.

Methyls, Aethyls und Amyls bildet das Triäthylphosphin keine harnstoffartigen Körper, wie schon ihr Verhalten gegen Ammoniak erwarten liefs. Bei mehrstündigem Erhitzen von Schwefelcyanäthyl mit Triäthylphosphin auf 100° entsteht viel Triäthylphosphinsulfid, neben einer braunen zähen, in Wasser nur theilweise, in Alkohol leicht löslichen Substanz. Letztere enthält neben Teträthylphosphoniumoxyd einen stickstoffreichen, beim Kochen mit Salzsäure Ammoniak erzeugenden Körper, wefshalb Hofmann für das Verhalten des Schwefelcyanäthyls gegen Triäthylphosphin die Gleichung $\left.\begin{matrix}C_2N\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2 + 2[(C_4H_5)_3P] + H_2O_2 = (C_4H_5)_3PS_2 + \left.\begin{matrix}[(C_4H_5)_4P]\\H\end{matrix}\right\}O_2 + HC_2N$ giebt, obwohl die Blausäure nicht direct nachgewiesen ist. — Schwefelcyanäthylen setzt sich mit Triäthylphosphin in ätherischer oder alkoholischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur in analoger Weise wie Schwefelcyanäthyl um, nur dafs statt des Teträthylphosphoniumsalzes das Cyanür eines zweiatomigen Metalls, des Aethylenhexäthyldiphosphoniums entsteht, nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(C_2N)_2\\C_4H_4\end{matrix}\right\}S_4 + 4[(C_4H_5)_3P] = 2[(C_4H_5)_3PS_2] + \left[(C_4H_4)''\begin{matrix}(C_4H_5)_3P\\(C_4H_5)_3P\end{matrix}\right]''(C_2N)_2.$$

Da die Reaction in diesem Fall bei gewöhnlicher Temperatur verläuft, so ist die Blausäure nicht zersetzt und leicht nachweisbar. — Das durch Auflösen von Triäthylphosphin in Schwelfelblausäure sich bildende Schwefelcyantriäthylphosphonium zersetzt sich bei der Destillation zum gröfseren Theil, unter Bildung der Schwefel- und Schwefelkohlenstoffverbindung des Triäthylphosphins (welche neben freiem Schwefelkohlenstoff übergehen) und eines braunen, mit Alkali viel Ammoniak gebenden Rückstandes; es ist hiernach wahrscheinlich, dafs als eins der directen Zersetzungsproducte Schwefelcyanammonium auftritt. — Triäthylarsin und Triäthylstibin bilden mit Schwefelcyanallyl oder Schwefelcyanphenyl weder bei gewöhnlicher noch

bei höherer Temperatur eine harnstoffartige Verbindung, wonach die frühere Andeutung (Jahresber. f. 1858, 337) zu berichtigen ist. Cyans. Aethyl verhält sich zu Triäthylphosphin ganz analog wie cyans. Phenyl (1); der durchdringende Geruch des cyans. Aethyls verschwindet nach und nach, unter Bildung von cyanurs. Aethyl. Ebenso entsteht beim Einleiten von Cyansäuredampf in Triäthylphosphin, ohne Veränderung der Base, feste Cyanursäure (2). Cyanmethyl (Acetonitril) und Cyanphenyl (Benzonitril) rufen ebenfalls, auch bei 150°, keine Veränderung des Triäthylphosphins hervor. — *Trimethylphosphin* bildet mit Jodzink, mit Platin- und Goldchlorid Verbindungen, welche den entsprechenden Gliedern der Aethylreihe in jeder Beziehung ähnlich sind. Mit Schwefelkohlenstoff entstehen rothe Krystalle, $C_8H_9PS_4 = (C_2H_3)_3P, C_2S_4$, welche blasser, löslicher, flüchtiger und veränderlicher sind als die Aethylverbindung; die ätherische Lösung derselben hinterläſst beim freiwilligen Verdunsten farblose Krystalle von Trimethylphosphinsulfid. Gegen Schwefelcyanphenyl und Senföl verhält sich das Trimethylphosphin wie die äthylirte Phosphorbase. Der mit Schwefelcyanphenyl entstehende Harnstoffkörper ist ölartig, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Aether, leichtlöslich in Alkohol; mit Salzsäure bildet er ein krystallinisches Salz von der Formel $C_{20}H_{15}NPS_2Cl = (C_2S_2)''$, H, $(C_2H_3)_3(C_{12}H_5)N$, P, Cl. Mit Senföl erzeugt sich eine braune Flüssigkeit, in welcher nach und nach durchsichtige Prismen von wahrscheinlich analoger Zusammensetzung entstehen.

Das Bromäthyltriäthylphosphoniumbromür zersetzt sich nach A. W. Hofmann's (3) Versuchen beim Er-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 335. — (2) Auch Phosphorwasserstoff und Cyansäuredampf wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufeinander ein; ebensowenig Phosphorwasserstoff und Schwefelcyanphenyl oder Senföl. — (3) Lond. R. Soc. Proc. X, 610.

Phosphorbasen.

hitzen auf 200° langsam in Bromwasserstoff und in das Bromür des *Vinyltriäthylphosphoniums*: $[(C_4H_4Br)(C_4H_5)_3P]Br = HBr + [(C_4H_3)(C_4H_5)_3P]Br$ (1). — Wie schon im Jahresber. f. 1859, 373 erwähnt ist, entsteht bei der Einwirkung von Silberoxyd auf das Bromäthyltriäthylphosphoniumbromür die Oxäthylbase $\left.\begin{matrix}(C_4H_5O_2)(C_4H_5)_3P\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Diese letztere verwandelt sich wieder in die Bromäthylverbindung, wenn man das Chlorür derselben mit Phosphorsuperbromid destillirt. Nach der Gleichung: $[(C_4H_5O_2)(C_4H_5)_3P]Cl + PBr_5 = HBr + PO_2Br_3 + [(C_4H_4Br)(C_4H_5)_3PCl$ entwickeln sich Bromwasserstoff und Phosphoroxybromür und der Rückstand besteht aus Bromäthyltriäthylphosphoniumchlorür. Da die Salze des Bromäthyl- und des Oxäthyltriäthylphosphoniums als Teträthylphosphoniumsalze betrachtet werden können, in welchen 1 At. Wasserstoff durch Brom oder durch HO_2 ersetzt ist, so versuchte Hofmann ihre Umwandlung in Teträthylphosphoniumsalze. Digerirt man das bromäthylirte Bromür mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, so wird in der That das latente Brom durch Wasserstoff ersetzt: $[(C_4H_4Br)(C_4H_5)_3P]Br + 2H = HBr + [(C_4H_5)_4P]Br$. Die allgemeinere Auffassung dieser Reactionen und des

(1) Leichter entsteht diese Vinylverbindung als freie Base durch Destillation des Aethylenhexäthyldiphosphoniumoxyds, wo sich bei 200° Triäthylphosphin entwickelt, während der Rückstand Vinyltriäthylphosphoniumoxyd enthält:

$$\left.\begin{matrix}[(C_4H_4)''(C_4H_5)_6P_2]''\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 = (C_4H_5)_3P + H_2O_2 + \left.\begin{matrix}[(C_4H_3)(C_4H_5)_3P]\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

In höherer Temperatur spaltet sich die letztere Base in Aethylen und in Triäthylphosphinoxyd $\left.\begin{matrix}[(C_4H_3)(C_4H_5)_3P]\\H\end{matrix}\right\}O_2 = C_4H_4 + (C_4H_5)_3PO_2$. Die Vinylverbindung bildet sich endlich ebenfalls sehr leicht bei der Einwirkung von essigs. Silber auf Bromäthyltriäthylphosphoniumbromür bei 100°: $[(C_4H_4Br)(C_4H_5)_3P]Br + 2\,C_4H_3AgO_4 = 2\,AgBr + \left.\begin{matrix}[(C_4H_3)(C_4H_5)_3P]\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 + C_4H_4O_4$.

Phosphorbasen.

Verhaltens des Triäthylphosphins gegen monobromirtes Bromäthyl vgl. S. 345.

Hofmann (1) hat ferner, im Anschlufs an seine Versuche über das Verhalten des Bromäthyltriäthylphosphoniumbromürs $(C_4H_5)_3(C_4H_4Br)P, Br$ gegen Ammoniak und Monamine (2), auch die Einwirkung des Triäthylarsins auf das genannte einatomige Bromür untersucht. Beide Körper verbinden sich, in verschlossener Röhre 24 Stunden auf 100° erhitzt, nach der Gleichung:

$$(C_4H_5)_3(C_4H_4Br)P,Br + (C_4H_5)_3As = \left[(C_4H_4)''\begin{Bmatrix}(C_4H_5)_3P \\ (C_4H_5)_3As\end{Bmatrix}\right]''Br_2$$

zu einem Phospharsoniumdibromür. Behandelt man die gebildete Salzmasse *kalt* mit Silberoxyd, so entsteht eine stark alkalische Lösung, welche das *Aethylenhexäthylphospharsoniumoxydhydrat* $C_{28}H_{36}PAsO_4 = \begin{matrix}[(C_4H_4)''(C_4H_5)_6PAs]'' \\ H_2\end{matrix}\Big\} O_4$ enthält, eine Base, die dem entsprechenden Diphosphoniumoxyd gleicht. Das Dichlorür und Dijodür derselben krystallisiren in Nadeln und bilden mit Zinnchlorid, Bromzink, Gold- und Platinchlorid sehr leicht Doppelsalze. Das Platinsalz, $C_{28}H_{34}PAsPt_2Cl_6 = \left[(C_4H_4)''\begin{Bmatrix}(C_4H_5)_3P \\ (C_4H_5)_3As\end{Bmatrix}\right]''Cl_2, 2PtCl_2$, ist ein blafsgelber amorpher Niederschlag, welcher aus heifser Salzsäure in orangerothen, dem trimetrischen System angehörenden Krystallen anschiefst. Die Phospharsoniumverbindungen und namentlich die freie Base sind zersetzbarer als die entsprechenden Glieder der Diphosphonium- und der Phosphammonium-Reihe. Behandelt man das Product der Einwirkung von Triäthylarsin auf das einatomige Bromür mit Silberoxyd in der Siedehitze, so erhält man keine Spur einer Phospharsoniumverbindung, sofern die freie Base beim Kochen in Triäthylarsin und in Oxäthyltriäthylphosphoniumoxyd zersetzt wird, nach der Gleichung:

(1) Lond. R. Soc. Proc. X, 608; Compt. rend. LI, 813; Rép. chim. pure II, 466; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 726; Chem. Centr. 1860, 969. — (2) Jahresber. f. 1859, 374.

Phosphorbasen.

$$[(C_4H_4)''(C_4H_5)_6PAs]\atop H_2 \}'' O_4 = [(C_4H_5O_2)(C_4H_5)_3P] \atop H \} O_2 + (C_4H_5)_3As.$$

In einer weiteren vorläufigen Notiz bespricht A. W. Hofmann (1) die Einwirkung des *Trimethylphosphins* auf das Bromäthyltriäthylphosphoniumbromür. Unter energischer Reaction entsteht ein Dibromür, welches löslicher ist, als die früher (2) beschriebene Aethylverbindung. Durch Silberoxyd entsteht daraus die äufserst ätzende Base, $C_{22}H_{30}P_2O_4 = \left[(C_4H_4)''(C_2H_3)_3(C_4H_5)_3P_2 \atop H_2 \right]'' O_4$, deren Platinsalz, $C_{22}H_{28}P_2Pt_2Cl_6 = \left[(C_4H_4)'' \begin{cases} (C_2H_3)_3P \\ (C_4H_5)_3P \end{cases} \right]'' Cl_2, 2PtCl_2$, aus heifsem Wasser in Schuppen krystallisirt. Phosphorwasserstoffgas, durch eine alkoholische Lösung von Bromäthyltriäthylphosphoniumbromür geleitet, zeigt weder in der Kälte noch in der Siedehitze eine Einwirkung. — Auf Bromäthylen wirkt das Trimethylphosphin in derselben Weise, nur rascher ein, wie Triäthylphosphin. Bei dem niedrigen Siedepunkt und dem heftigen Geruch des Trimethylphosphins ist es zweckmäfsig, beide Körper mit viel Alkohol oder Aether zu mischen, und wegen der leichten Oxydirbarkeit der Phosphorverbindung läfst man die Reaction in mit Kohlensäure gefüllten zugeschmolzenen Röhren vor sich gehen. Nach kurzer Digestion bei 100° hat man eine harte weifse Krystallmasse, welche die zwei Bromverbindungen :

$$C_{10}H_{13}PBr_2 = [(C_4H_4Br)(C_2H_3)_3P]Br \quad \text{und}$$
$$C_{16}H_{22}P_2Br_2 = \left[(C_4H_4)'' \begin{cases} (C_2H_3)_3P \\ (C_2H_3)_3P \end{cases} \right]'' Br_2$$

enthält. Die Auflösung der Salzmasse in absolutem Alkohol setzt beim Erkalten fast reines Bromäthyltrimethylphosphoniumbromür in prismatischen Krystallen ab, während das Diphosphoniumbromür in Lösung bleibt. Das in Nadeln krystallisirende Platinsalz der Monophosphoniumverbindung

(1) Lond. R. Soc. Proc. X, 618. Ein Theil der obigen Resultate ist schon im Jahresber. f. 1859, 373 mitgetheilt. — (2) Jahresber. f. 1859, 373.

Phosphorbasen.

ist $C_{10}H_{18}BrPPtCl_3 = [(C_4H_4Br)(C_2H_3)_3P]Cl, PtCl_2$. Durch Behandlung desselben mit Schwefelwasserstoff bildet sich ein äufserst leicht lösliches, zerfliefsliches Chlorid, und hieraus erhält man mittelst Silberoxyd die Oxäthyl-Base $C_{10}H_{15}PO_4 = \left.\begin{matrix}[(C_4H_5O_2)(C_2H_3)_3P]\\ H\end{matrix}\right\} O_2$. Das Platinsalz dieser ätzenden Base, $C_{10}H_{14}PO_2PtCl_3 = [(C_4H_5O_2)(C_2H_3)_3P]Cl, PtCl_2$, krystallisirt in Octaëdern, welche sich sehr leicht in Wasser lösen. — Das (S. 340 erwähnte) Dibromid des Aethylenhexamethyldiphosphoniums ist äufserst leicht in Wasser und in absolutem Alkohol löslich, aber unlöslich in Aether. Im leeren Raum über Schwefelsäure erstarrt es zu einer Masse nadelförmiger äufserst zerfliefslicher Krystalle. Mit Silberoxyd entsteht daraus die ätzende Base $C_{16}H_{24}P_2O_4 = \left.\begin{matrix}[(C_4H_4)''(C_2H_3)_6P_2]''\\ H_2\end{matrix}\right\} O_4$, deren Salze den entsprechenden Aethylverbindungen ähnlich sind. Die Jodverbindung $C_{16}H_{22}P_2J_2 = \left[(C_4H_4)''\begin{Bmatrix}(C_2H_3)_3P\\ (C_2H_3)_3P\end{Bmatrix}\right]''J_2$ krystallisirt in schönen, schwer löslichen Nadeln; das Platinsalz, $C_{16}H_{22}P_2Pt_2Cl_6 = \left[(C_4H_4)''\begin{Bmatrix}(C_2H_3)_3P\\ (C_2H_3)_3P\end{Bmatrix}\right]''Cl_2, 2PtCl_2$, ist fast unlöslich in Wasser und krystallisirt aus heifser Salzsäure in goldgelben Blättchen.

Auf Jodmethylen wirkt das Triäthylphosphin mit solcher Heftigkeit ein, dafs die namentlich bei 100° rasch verlaufende Reaction durch die Anwesenheit von viel Aether gemäfsigt werden mufs. Der nach der Verdampfung des Aethers bleibende Salzrückstand ist ein Gemenge mehrerer Verbindungen. Eine derselben, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und in verhältnifsmäfsig nur geringer Menge vorhanden, ist das Jodmethyltriäthylphosphoniumjodür, $[(C_2H_2J)(C_4H_5)_3P]J$, welche aus siedendem Alkohol in glänzenden, oft zolllangen Nadeln krystallisirt. Mit salpeters. Silber tritt wie bei der entsprechenden Bromäthylverbindung die Hälfte des Jods als Jodsilber aus, aber auch Silberoxyd nimmt das latente

Phosphorbasen.

Jod selbst bei längerem Kochen nicht weg; es entsteht eine stark alkalische Lösung, welche die Base $C_{14}H_{18}JPO_2 = \left.\begin{matrix}[(C_2H_2J)(C_4H_5)_3P]\\H\end{matrix}\right\}O_2$ enthält. Mit Chlorsilber in Berührung verwandelt sich das krystallisirte Jodür in das Chlorür, dessen Lösung mit Platinchlorid ein schwerlösliches, aus siedendem Wasser in Nadeln krystallisirendes Platinsalz von der Formel $C_{14}H_{17}JPPtCl_3 = [(C_2H_2J)(C_4H_5)_3P]Cl, PtCl_2$ liefert. — Die Mutterlauge des schwer löslichen Jodürs enthält neben Triäthylphosphinoxyd und jodwasserstoffs. Triäthylphosphin noch zwei nur durch sehr oft wiederholte Krystallisationen zu trennende Jodüre. Das löslichere Salz ist *Oxymethyltriäthylphosphoniumjodür*, $C_{14}H_{18}O_2PJ = [(C_2H_5O_2)(C_4H_5)_3P]J$; es ist in Wasser und selbst in absolutem Alkohol äufserst leicht löslich und bildet erst nach völliger Verdampfung des Alkohols eisblumenartige Krystalle; mit Silberoxyd behandelt verwandelt es sich in das entsprechende caustische Oxyd, dessen octaëdrisches Platindoppelsalz ziemlich leicht löslich ist. Das etwas weniger leicht lösliche zweite Salz der Mutterlauge ist *Methyltriäthylphosphoniumjodür*, $C_{14}H_{18}PJ = [(C_2H_3)(C_4H_5)_3P]J$; es löst sich in Wasser und in Alkohol, aber nicht in Aether und ist durch Vermischen der alkoholischen Lösung mit Aether krystallisirt zu erhalten; das Platinsalz (aus der mit Silberoxyd erhaltenen und mit Salzsäure neutralisirten ätzenden Base dargestellt) krystallisirt in Octaëdern und ist $C_{14}H_{18}PPtCl_3 = [(C_2H_3)(C_4H_5)_3P]Cl, PtCl_2$. Das in der letzten Mutterlauge enthaltene Triäthylphosphinoxyd scheidet sich beim Behandeln derselben mit Kali in öligen Tropfen aus. Für die Bildung dieser vier in der Mutterlauge des schwerlöslichen Jodürs enthaltenen Verbindungen giebt Hofmann die Gleichungen: $2[(C_4H_5)_3P] + C_2H_2J_2 + H_2O_2 = [(C_4H_5)_3HP]J + [(C_2H_3O_2)(C_4H_5)_3P]J$ und $3[(C_4H_5)_3P] + C_2H_2J_2 + H_2O_2 = [(C_4H_5)_3HP]J + [(C_2H_3)(C_4H_5)_3P]J + (C_4H_5)_3PO_2$.

Stickstoffbasen im Allgemeinen.

Nach Versuchen von A. W. Hofmann (1) verhalten sich die Haloïdverbindungen tertiärer, secundärer oder primärer Ammoniumbasen beim Erhitzen genau so wie die der quaternären Ammoniumverbindungen; sie spalten sich in die Haloïdverbindung eines Alkoholradicals und in ein Monamin, welches ein Radicalatom weniger enthält, als das ursprüngliche Ammonium. Es lassen sich in dieser Weise die Radicalatome rückwärts wieder durch Wasserstoff ersetzen, nach den Gleichungen :

Teträthylammonium-chlorür				Triäthylamin
$(C_4H_5)_4N, Cl$	=	C_4H_5Cl	+	$(C_4H_5)_3, N$
Triäthylammonium-chlorür				Diäthylamin
$(C_4H_5)_3H, N, Cl$	=	C_4H_5Cl	+	$(C_4H_5)_2H, N$
Diäthylammonium-chlorür				Aethylamin
$(C_4H_5)_2H_2, NCl$	=	C_4H_5Cl	+	$(C_4H_5)H_2, N$
Aethylammonium-chlorür				Ammoniak
$(C_4H_5)H_3, N, Cl$	=	C_4H_5Cl	+	H_3N.

Ist die Temperatur nicht hoch genug, so sublimirt indessen stets ein Theil des unveränderten Salzes, oder es reproducirt sich ein Theil desselben im Hals der Retorte und in der Vorlage, durch Vereinigung der Spaltungsproducte. Ist die Temperatur dagegen zu hoch, so zerfällt das Chlorür des einatomigen Radicals in ein zweiatomiges Radical und in Salzsäure, welche letztere mit dem gebildeten Monamin ein Salz erzeugt, das seinerseits ebenfalls zersetzt wird. So liefert das Diäthylammoniumchlorür gleichzeitig neben Chloräthyl und Aethylamin auch Aethylen und Aethylammoniumchlorür, welches letztere wieder in Chloräthyl und in Ammoniak zerfällt.

(1) Lond. R. Soc. Proc. X, 594; Compt. rend. LI, 284; Instit. 1860, 285; Ann. ch. phys. [3] LXI, 370; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 653.

Mehratomige Basen.

A. W. Hofmann (1) hat einige allgemeine Betrachtungen über die Construction der mehratomigen Basen der Stickstoff-, Phosphor- und Arsen-Reihe mitgetheilt. Bei der Einwirkung zweiatomiger Chlorüre oder Bromüre (Aethylenbromür z. B.) auf Monamine können von letzteren 1 oder 2 Molecüle gebunden und somit zwei Reihen von Salzen, die eine zweiatomig, die andere einatomig, gebildet werden, deren Zusammensetzung (wenn Ammoniak das Monamin) folgende ist :

I. Zweiatomige Reihe Aethylenbasen	II. Einatomige Reihe Bromoäthylbasen
$[(C_4H_4)''H_6N_2]''Br_2$	$[(C_4H_4Br)H_3N]Br$
$[(C_4H_4)_2''H_4N_2]''Br_2$	$[(C_4H_4Br)_2H_2N]Br$
$[(C_4H_4)_3''H_2N_2]''Br_2$	$[(C_4H_4Br)_3HN]Br$
$[(C_4H_4)_4''\ N_2]''Br_2$	$[(C_4H_4Br)_4\ N]Br.$

Dies sind nicht die einzigen Producte, welche sich bilden können. Das latente Brom in den Salzen der zweiten Reihe kann ganz oder theilweise als Bromwasserstoffsäure austreten, welche entweder auf Kosten vorhandenen Wassers oder des Aethylens entsteht. In ersterem Fall tritt die Atomgruppe HO_2 an die Stelle des Broms, im zweiten Fall bilden sich Vinylbasen. Man hat dann die weiteren Reihen :

III. Oxäthylbasen (2)	IV. Vinylbasen
$[(C_4H_4HO_2)H_3N]Br$	$[(C_4H_3)H_3N]Br$
$[(C_4H_4HO_2)_2H_2N]Br$	$[(C_4H_3)_2H_2N]Br$
$[(C_4H_4HO_2)_3HN]Br$	$[(C_4H_3)_3HN]Br$
$[(C_4H_4HO_2)_4N]Br$	$[(C_4H_3)_4N]Br.$

Wendet man bei der Darstellung dieser Körper statt des Ammoniaks primäre, secundäre oder tertiäre Monamine an, so wird die Bildung einer um so grösseren Zahl intermediärer und theoretisch minder interessanter Salze vermieden, je

(1) Lond. R. Soc. Proc. X, 619; Compt. rend. LI, 395; Instit. 1860, 325; Berl. Acad. Ber. 1860, 522; J. pr. Chem. LXXXII, 110; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 727; Chem. Centr. 1861, 21; Rép. chim. pure III, 25. — (2) Es sind diefs die von A. Wurtz durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenoxyd erhaltenen Basen (Jahresber. f. 1859, 498 f.).

complexer das Monamin ist. Während aus Aethylenbromür und Ammoniak 16 Salze entstehen können, bildet ein primäres Monamin nur 12, ein secundäres 8 und ein tertiäres nur 4. Mit Aethylenbromür und Triäthylamin, Triäthylphosphin oder Triäthylarsin entstehen so folgende 3 Gruppen von Verbindungen :

Mehratomige Basen.

Stickstoffreihe	Phosphorreihe	Arsenreihe
	I. Aethylenhexäthylsalze :	
$[(C_4H_4)''(C_4H_5)_6N_2]''Br_2$	$[(C_4H_4)''(C_4H_5)_6P_2]''Br_2$	$[(C_4H_4)''(C_4H_5)_6As_2]''Br_2$
	II. Bromäthyltriäthylsalze :	
$[(C_4H_4Br)(C_4H_5)_3N]Br$	$[(C_4H_5Br)(C_4H_5)_3P]Br$	$[(C_4H_5Br)(C_4H_5)_3As]Br$
	III. Oxäthyltriäthylsalze :	
$[(C_4H_5O_2)(C_4H_5)_3N]Br$ (1)	$[(C_4H_5O_2)(C_4H_5)_3P]Br$	$[(C_4H_5O_2)(C_4H_5)_3As]Br$
	IV. Vinyltriäthylsalze :	
$[(C_4H_3)(C_4H_5)_3N]Br$	$[(C_4H_3)(C_4H_5)_3P]Br$	$[(C_4H_3)(C_4H_5)_3As]Br$

Eine jede der vier Verbindungen in diesen drei Gruppen repräsentirt eine der vier Klassen von Salzen, welche die Theorie verlangt. Hofmann hat besonders die Bromäthyltriäthylsalze der drei Gruppen untersucht. Sie bilden mit Monaminen, Monophosphinen und Monarsinen behandelt eine unabsehbare Reihe von Diammonium-, Diphosphonium- und Diarsonium-Verbindungen einerseits und von Phosphammonium-, Phospharsonium- und Arsammonium-Salzen andererseits. Durch Einwirkung von Diaminen, des Aethylendiamins z. B., entsteht daraus eine nicht minder ausgedehnte Reihe von mehratomigen Basen höherer Ordnung, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. So wie endlich aus den Bromäthyltriäthylsalzen das latente Brom unter dem Einfluſs von Silberoxyd oder von Wasser austreten und durch den Rest HO_2 ersetzt werden kann, so läſst sich auch das bromäthylirte Bromür wieder rückwärts aus dem oxäthylirten erzeugen. Durch Behandlung des letzteren mit Phosphorsuperbromid oder

(1) Nur in der Methylenmethylreihe bekannt.

Mehratomige Basen.

Phosphorsuperchlorid erhält man die bromäthylirten oder chloräthylirten Salze, nach der Gleichung :

$$[(C_4H_4HO_2)(C_4H_5)_3P]Br + PCl_5 = PO_2Cl_3 + HCl + [(C_4H_4Cl)(C_4H_5)_3P]Br.$$

Die bromäthyltriäthylirten Bromüre lassen sich als Teträthylverbindungen betrachten, in welchen sich 1 Atom Aethyl in Bromäthyl verwandelt hat, und in der That gelingt die Ueberführung der ersteren in Teträthylverbindungen unter dem Einflufs von nascentem Wasserstoff, nach der Gleichung : $[(C_4H_4Br)(C_4H_5)_3P]Br + 2H = HBr + [(C_4H_5)_4P]Br$. Bei der Bildung der bromäthylirten Verbindungen verhält sich demnach das Aethylenbromür, C_4H_4, Br_2, als wäre es monobromirtes Bromäthyl, C_4H_4Br, Br (1). Das letztere wird (wie auch die entsprechende Chlorverbindung) von Triäthylphosphin nur langsam angegriffen, allein die Endproducte der Reaction sind dieselben äthylenhexäthylirten Diphosphoniumsalze, welche auch bei der Einwirkung von Aethylendibromür (oder -dichlorür) erhalten werden. — In einfachster Form gefafst läfst sich nach Hofmann der Uebergang aus der Reihe der einatomigen in die der zweiatomigen Basen auf die Einschiebung eines monochlorirten oder bromirten Alkoholradicals in den Typus Ammoniak zurückführen, indem das Chlor oder Brom einem zweiten Ammoniakmolecul als Angriffspunkt dient. So verwandelt sich das Bromür des Bromäthylammoniums durch Fixirung eines zweiten Ammoniakmoleculs in das Dibromür des Aethylendiammoniums : $[(C_4H_4Br)H_3N]Br + H_3N = [(C_4H_4)''H_6N_2]''Br_2$. Hofmann deutet noch an, wie sich die Anzahl der zu verschmelzenden Ammoniakmolecüle unter Bildung von Triammonium- o. Tetrammonium-Verbindungen vergröfsern lasse, sei es durch weitere Bromirung des Radicals, sei es

(1) Nach Hofmann bildet sich das monobromirte Bromäthyl, C_4H_4Br, Br (neben $C_4H_3Br_2, Br$) bei der Einwirkung von trockenem Brom auf Bromäthyl bei 170° unter Druck. Es siedet bei 110°.

durch Anhäufung monobromirter Radicale in dem Typus Ammonium. So habe er eine Reihe dreiatomiger Basen dargestellt, darunter das Diäthylentriamin $C_8H_{13}N_3$ $= \left.\begin{matrix}(C_4H_4)''_2\\ H_5\end{matrix}\right\} N_3$, welches als dreisäuriges Triammoniak prachtvolle Salze von der Formel $[(C_4H_4)''_2H_8N_3]'''Cl_3$ bilde.

Aethylendiamin u. Derivate.

Hofmann (1) hat ferner durch einen directen Versuch nachgewiesen, daſs die (schon im Jahresber. f. 1859, 386 erwähnte) Annahme, der Dampf des Hydrats eines Diamins sei ein Gemenge von dem Dampf der wasserfreien Base mit Wasserdampf, richtig ist. Das aus Aethylendiamin durch Einwirkung von Jodäthyl entstehende Salz des Diäthyläthylendiamins (2) liefert eine flüssige wasserfreie Base von der Formel $C_{12}H_{16}N_2 = (C_4H_4)''(C_4H_5)_2, H_2, N_2$ und diese bildet ein beständiges krystallisirbares Hydrat $C_{12}H_{18}N_2O_2 = (C_4H_4)''(C_4H_5)_2H_2, N_2 + H_2O_2$. Für die Dampfdichte der wasserfreien Base wurde (bezogen auf die Dichte des Wasserstoffs) die Zahl 57,61 gefunden. Die theoretische Dichte ist bei einer Condensation auf 4 Vol. (H = 2 Vol.) = 57. Als Dichte des krystallinischen Hydrats wurde die Zahl 33,2 gefunden, welche mit der Dichte eines Gemenges gleicher Volume Diamindampf und Wasserdampf, $\frac{57 + 9}{2} = 33$, in Einklang steht. Bringt man in den in einem geeigneten Apparate etwa 20° über den Siedepunkt erhitzten Dampf des Hydrats der Base wasserfreien Baryt, so vermindert sich das Volum des Dampfes nach und nach genau um die Hälfte.

Tetraäthylammoniumoxyd.

Nach der Angabe von J. Josephi (3), für welche indessen in den von ihm selbst ausgeführten Versuchen

(1) Lond. R. Soc. Proc. X, 596; Compt. rend. LI, 236; Instit. 1860, 285; Ann. ch. phys. [3] LXI, 372; Rép. chim. pure III, 152; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 655; Chem. Centr. 1860, 975. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 387. — (3) J. pr. Chem. LXXIX, 1; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 382; Chem. Centr. 1860, 608; Rép. chim. pure II, 175.

der Beweis der Unrichtigkeit liegt, soll sich das salpeters. Teträthylammoniumoxyd bei der trockenen Destillation in Kohle, kohlens. Ammoniak, Wasser, Cyanäthyl, C_6H_5N, und in einen ölartigen Körper von der wahrscheinlichen Zusammensetzung C_4H_4 zerlegen. Das von Josephi analysirte und irrthümlich für Cyanäthyl gehaltene Zersetzungsproduct entspricht zufolge der Analyse (und auch Josephi's Berechnung derselben) der Formel C_4H_5N. — R. Schneider (1) macht darauf aufmerksam, daſs dieser Körper möglicher Weise Aethylenamin, $\left.\begin{matrix}C_4H_4''\\H\end{matrix}\right\}N$ (richtiger Diäthylendiamin $\left.\begin{matrix}(C_4H_4'')_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$) sein könne.

Anilin. Nach T. L. Phipson (2) enthalten mehrere Arten der Gattung *Boletus* (*B. cyanescens* und *luridus*), deren inneres Gewebe nach dem Zerreiben an der Luft lebhaft aber vorübergehend indigblau wird, Anilin. Er findet, daſs die färbende Substanz, welche in dem Pilz in farbloser Verbindung enthalten ist, sich in Alkohol löst, nur wenig mit Wasser sich mischt, an der Luft verharzt und insofern die Eigenschaften des Anilins besitzt, als sie mit Oxydationsmitteln dieselben Färbungen erzeugt, wie das Anilin oder dessen Salze. Daſs die fragliche Substanz wirklich Anilin ist, ergiebt sich aus diesen Andeutungen nicht mit Bestimmtheit.

Brom- und Chlorphenylamin. E. T. Mills (3) hat das Verhalten des Broms und Chlors gegen Acetylphenylamid untersucht, um zu entscheiden, ob die direct aus einer Phenylaminverbindung entstehenden substituirten Basen sich von den auf indirectem Wege (aus Brom- und Chlorisatin) erhaltenen in ähnlicher Weise wie Alpha- und Beta-Nitrophenylamin unterscheiden. Beim Schütteln einer kalten wässerigen

(1) Pogg. Ann. CIX, 381; Chem. Centr. 1860, 608; Rép. chim. pure II, 271. — (2) Compt. rend. LI, 107; Rép. chim. pure II, 346; Dingl. pol. J. CLVII, 316. — (3) Lond. R. Soc. Proc. X, 589.

Brom- und Chlorphenylamin.

Lösung von Acetylphenylamid mit vorsichtig zugesetztem Brom bis zur bleibenden gelben Färbung erhält man eine in kaltem Wasser schwerlösliche, aus heifsem Wasser aber leicht krystallisirbare Substanz, welche hauptsächlich aus Acetylmonobromphenylamid, $C_{16}H_8BrNO_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_4Br\\C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}N$, neben wenig Acetyldibromphenylamid, $C_{16}H_7Br_2NO_2$, besteht; beide Körper sind nur unvollständig zu trennen. Destillirt man das Gemenge dieser Bromverbindungen mit Kali, so geht neben Wasser *Bromphenylamin*, $C_{12}H_6BrN$, über, welches in der Vorlage zu nadelförmigen Krystallen erstarrt; in der Retorte bleibt essigs. Kali. Im Geschmack und Geruch, in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel gleicht dieses Bromphenylamin ganz dem aus Bromisatin dargestellten; nur zeigt das erstere mehr eine Neigung, in Nadeln zu krystallisiren, während letzteres, namentlich aus Alkohol, auch in Octaëdern anschiefst. Gegen Chlor verhält sich das Acetylphenylamid ähnlich wie gegen Brom; es bildet sich krystallinisches, nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser fast reines Acetylmonochlorphenylamid, $C_{16}H_8ClNO_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_4Cl\\C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}N$, welches mit Kali destillirt viel Chlorphenylamin liefert, ähnlich in seinen Eigenschaften dem aus Chlorisatin gewonnenen.

Nitrophenylamin.

A. W. Hofmann (1) überzeugte sich, dafs die von Arppe (2) durch Einwirkung von Alkalien auf Pyrotartronitranil erhaltene Modification des Nitranilins, das Betanitrophenylamin, in der That seinen Eigenschaften nach verschieden ist von dem aus Dinitrobenzol erzeugten Nitranilin, dem Alphanitrophenylamin (Arppe's Paranitranilin). Hofmann fand, dafs aus einer Auflösung von

(1) Lond. R. Soc. Proc. X, 589. — (2) Jahresber. f. 1854, 401 und f. 1855, 542.

Nitrophenylamin. Acetylphenylamid in kalter rauchender Salpetersäure durch Wasser eine krystallinische Nitroverbindung von der Formel:

$$C_{16}H_8N_2O_6 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_4(NO_4) \\ C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N,$$

gefällt wird, welche mit Kali destillirt das Betanitrophenylamin Arppe's liefert. Hofmann erinnert daran, dafs das aus Melanilin durch Einwirkung von Salpetersäure gewonnene Dinitromelanilin (1) zu dem aus Alphanitrophenylamin und Chlorcyan erhaltenen in derselben Beziehung stehe, wie Alphanitrophenylamin zu Betanitrophenylamin. Beide Formen des Dinitromelanilins haben die Formel: $C_{26}H_{11}N_5O_8 = C_{26}[H_{11}(NO_4)_2]N_3$; die aus Chlorcyan und Alphanitrophenylamin entstehende Form liefert bei der Destillation mit Kali Alphanitrophenylamin; das Betanitrophenylamin ist dagegen unter den Producten der Destillation des Dinitromelanilins enthalten, welches direct aus Melanilin und Salpetersäure entsteht.

P. Griefs (2) giebt vorläufig an, dafs aus Alphanitrophenylamin einerseits, aus Betanitrophenylamin andererseits (in alkoholischer Lösung) durch Einwirkung von salpetriger Säure zwei verschiedene Derivate entstehen; der eine dieser Körper ist schon im Jahresber. f. 1859, 467 f. besprochen. Ebenso liefert das Bromphenylamin aus Bromisatin die Verbindung

$$C_{24}H_9Br_2N_3 = \left.\begin{matrix} (C_{12}H_4Br)_2 \\ N''' \\ H \end{matrix}\right\} N_2,$$

welche unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol und Aether ist und in goldgelben Nadeln krystallisirt. Das von Mills (vgl. S. 348) aus Acetylbromphenylamid dargestellte Bromphenylamin verwandelt sich dagegen mit salpetriger Säure in eine gelbe, kaum krystallinische, in Wasser unlösliche aber in Alkohol und Aether leicht lösliche Verbindung, welche ihrer Bildung nach wahrscheinlich isomer mit der vorhergehenden ist.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 662. — (2) Lond. R. Soc. Proc. X, 591.

Nitrophenylendiamin.

A. W. Hofmann (1) hat das Verhalten der salpetrigen Säure gegen Nitrophenylendiamin (die von Gottlieb (2) durch Kochen von Dinitranilin mit Schwefelammonium erhaltene und Azophenylamin genannte Base) untersucht. Das von Hofmann verwendete Nitrophenylendiamin, $\left.\begin{matrix}[C_{12}(H_3NO_4)]'' \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$, war durch V. Hall dargestellt, theils nach dem Verfahren von Gottlieb aus Citracondinitranil (Phenylcitraconimid), theils aus Succinanil (Phenylsuccinimid), welches sich unter dem Einflufs einer Mischung von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure gerade so verhält, wie der Citraconylkörper; das gebildete Dinitrophenylsuccinimid wurde in Dinitranilin und dieses in die carminrothe Base umgewandelt. Leitet man in die mäfsig concentrirte Auflösung des salpeters. Nitrophenylendiamins einen Strom salpetriger Säure, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle einer neuen Säure, $C_{12}H_4N_4O_4$, ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser lange weifse Nadeln bildet. Sie lösen sich leicht in Alkohol und in Aether, reagiren sauer, lösen sich ebenfalls leicht in Kali und in Ammoniak, ohne deren alkalische Reaction aufzuheben, schmelzen bei 211° und sublimiren in etwas höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung. Das Silbersalz, $C_{12}H_3AgN_4O_4$, ist ein weifser amorpher, schon bei gelindem Erhitzen verpuffender Niederschlag; das Kalisalz, $C_{12}H_3KN_4O_4$, krystallisirt in ziemlich gut ausgebildeten abgeplatteten Prismen, welche sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Kalilauge lösen. Das leicht zersetzbare Ammoniaksalz krystallisirt in Nadeln und wird in seiner wässerigen Lösung durch schwere Me-

(1) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 51; Ann. Ch. Pharm. CXV, 249; im Ausz. Lond. R. Soc. Proc. X, 495; Ann. ch. phys. [3] LXI, 151; Rép. chim. pure III, 69; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 525; Chem. Centr. 1860, 934; J. pr. Chem. LXXXII, 318. — (2) Jahresber. f. 1852, 554 f.

Nitrophenylendiamin.

tallsalze gefällt. — Aus der Bildung der neuen Säure nach der Gleichung : $C_{12}H_7N_3O_4 + HNO_4 = 2H_2O_2 + C_{12}(H_4N)N_3O_4$ ergiebt sich, dafs unter dem Einflufs der salpetrigen Säure in dem Nitrophenylendiamin 3 At. Wasserstoff durch 1 At. Stickstoff ersetzt wurden; verglichen mit dem Nitrophenylendiamin hat demnach die neue Säure und ihr Silbersalz die Formel :

Nitrophenylendiamin	Neue Säure	Silbersalz
$\left.\begin{matrix}(C_{12}[H_3, NO_4])'' \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}(C_{12}[H_3, NO_4])'' \\ N''' \\ H\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}(C_{12}[H_3, NO_4])'' \\ N''' \\ Ag\end{matrix}\right\}N_2$

Die neue Säure ist, ungleich anderen auf diesem Wege dargestellten Stickstoffverbindungen, sehr beständig; sie zersetzt sich weder mit Kali noch mit Salzsäure in der Siedehitze und selbst überschüssige salpetrige Säure bewirkt keine Veränderung. — Das Nitrophenylendiamin ist, obwohl von zwei Ammoniakmoleculen abstammend (im Gegensatz zu den vom Aethylen sich ableitenden Basen), eine ausgesprochen einsäurige Base, welche auch unter den günstigsten Bedingungen sich nur mit 1 Aeq. Säure verbindet; das aus concentrirter Salzsäure krystallisirte salzs. Salz ist $C_{12}H_3(NO_4)H_4N_2$, HCl; das in braunrothen Prismen anschiefsende Platinsalz $C_{12}H_3(NO_4)H_4N_2$, HCl, $PtCl_2$.

Sulfamidobenzamin.

Hofmann (1) hat auch die Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitrobenzonitril, $C_{14}(H_4NO_4)N$, untersucht. Bei der Darstellung des Nitrobenzonitrils aus Benzonitril und einer Mischung von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure ist es gut, nur mit kleinen Quantitäten zu arbeiten und die Flüssigkeit sorgfältig abzukühlen, weil sonst die Bildung merklicher Mengen von Nitrobenzoësäure unvermeidlich ist. Beim Kochen des Nitrobenzonitrils mit einer wässerigen Lösung von Schwefelammonium scheidet sich zuerst viel Schwefel und beim Verdampfen der Flüs-

(1) Lond. R. Soc. Proc. X, 598; Ann. ch. phys. [3] LXI, 375; Rép. chim. pure III, 158.

Sulfamidobenzamin.

sigkeit ein gelbliches Oel ab, welches nur unvollkommen erstarrt. Dieses schwer zu reinigende Oel ist eine schwache Base, löslich in Säuren und wieder fällbar durch Alkalien; es hat, wie sich aus der Zusammensetzung eines Zersetzungsproductes ergiebt, die Formel $C_{14}H_6N_2 = C_{14}H_4(NH_2)N$. In Berührung mit Schwefelammonium wird es nach und nach zu einer in Alkohol und Aether leicht löslichen, aus heifsem Wasser in weifsen glänzenden Nadeln krystallisirenden Verbindung. Diese letztere ist ebenfalls eine organische Base, leicht löslich in Säuren, fällbar daraus durch Kali oder Ammoniak, mit Salzsäure ein krystallisirbares Salz und mit Platinchlorid ein orangegelbes krystallinisches Doppelsalz bildend. Sie hat die Formel : $C_{14}H_8N_2S_2$, und ihre Bildung erklärt sich aus den Gleichungen : $C_{14}(H_4NO_4)N + 3H_2S_2 = 2H_2O_2 + 6S + C_{14}H_6N_2$ und $C_{14}H_6N_2 + H_2S_2 = C_{14}H_8N_2S_2$. Mit dem (durch Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelcyanphenyl entstehenden) Phenylsulfocarbamid (Sulfocarbonylphenyldiamid) (1) ist es nur isomer, wie sich aus einer Vergleichung der Formeln ergiebt :

Phenylsulfocarbamid	Sulfamidobenzamin
$\left.\begin{matrix}(C_2S_2)'' \\ (C_{12}H_5) \\ H_3\end{matrix}\right\} N_2$	$\left.\begin{matrix}(C_{14}H_4S_2)'' \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$

Das Sulfamidobenzamin ist nahe verwandt mit der von Chancel (2) aus Nitrobenzamid und Schwefelammonium erhaltenen basischen Verbindung $C_{14}H_8N_2O_2$, welche nach Hofmann mit Unrecht mit dem von ihm entdeckten Anilin- oder Phenylharnstoff (3) verwechselt worden ist. Die Chancel'sche Verbindung ist ein Derivat des Benzamids und hat als „Amidobenzamid" die Formel : $\left.\begin{matrix}C_{14}(H_4, NH_2)O_2 \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N$, während der wahre Phenylharnstoff,

(1) Jahresber. f. 1858, 349. — (2) Jahresber. f. 1849, 357. — (3) Daselbst, 353 f.

$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\(C_{12}H_5)\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$, unter Mitwirkung einer Cyansäureverbindung entsteht und sich, analog dem normalen Harnstoff, unter dem Einflufs von Alkalien in Kohlensäure und Phenylamin zerlegt. Das Amidobenzamid spaltet sich dagegen unter diesen Umständen in Amidobenzoësäure und in Ammoniak, und erst beim Schmelzen tritt zuletzt Kohlensäure und Phenylamin auf. Dasselbe gilt für das (mit dem Flavin verwechselten) Carbanilid oder Diphenylharnstoff, $\left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, welche Verbindung ebenfalls alle Charactere eines wahren Harnstoffes besitzt.

Azobenzol und Benzidin.

P. W. Hofmann (1) hat zur Feststellung der Moleculargröfse des von Mitscherlich entdeckten Azobenzols, nach Diesem $C_{12}H_5N$, dessen Dampfdichte bestimmt. Er findet sie auf Wasserstoff bezogen = 94, auf Luft bezogen = 6,5. Aus der 4 Vol. Dampf entsprechenden Formel $C_{24}H_{10}N_2$ berechnen sich die Zahlen 91 und 6,32. Diese Verdoppelung der Formel erschien schon geboten durch die physikalischen Eigenschaften des Azobenzols und des daraus durch einfache Aufnahme von Wasserstoff entstehenden Benzidins, insbesondere aber durch die Darstellung des Nitroazobenzols, $C_{24}H_9(NO_4)N_2$ und des Dinitroazobenzols, $C_{24}H_8(NO_4)_2N_2$ (2). Der Siedepunkt des Azobenzols liegt bei 293° (und nicht, wie irrthümlich früher angegeben ist, bei 193°). — Das Benzidin, $C_{24}H_{12}N_2$, verhält sich wie ein zweisäuriges Diamin, sofern es bei Gegenwart von Alkohol, nach zweistündiger Digestion mit Jodäthyl im Wasserbad, ein krystallinisches Jodür von der Formel $C_{32}H_{22}N_2J_2 = C_{24}H_{12}(C_4H_5)_2N_2J_2$ bildet. Ammoniak fällt aus der Lösung dieses Salzes eine

(1) Ann. Ch. Pharm. CXV, 362; Lond. R. Soc. Proc. X, 585; Chem. Soc. Qu. J. XIV, 60; Chem. Centr. 1860, 1000; J. pr. Chem. LXXXII, 444; Rép. chim. pure III, 66. — (2) Laurent und Gerhardt im Jahresber. f. 1849, 442.

Azobenzol und Benzidin.

feste krystallinische Base, das *Diäthylbenzidin*, $C_{32}H_{20}N_2$ $= C_{24}H_{10}(C_4H_5)_2N_2$, welches bei 65° schmilzt, bei 60° wieder erstarrt und mit Säuren schön krystallisirte Salze bildet; das schwerlösliche krystallinische Platindoppelsalz hat die Formel $C_{32}H_{22}N_2Cl_2$, $2\,PtCl_2$. Behandelt man Diäthylbenzidin nochmals mit Jodäthyl, so bilden sich schöne grofse vierseitige Tafeln der Jodverbindung $C_{40}H_{30}N_2J_2$ $= C_{24}H_{10}(C_4H_5)_4N_2J_2$, aus deren wässeriger Lösung durch Ammoniak das schön krystallisirbare Teträthylbenzidin, $C_{40}H_{28}N_2 = C_{24}H_8(C_4H_5)_4N_2$, abgeschieden wird; dieses schmilzt bei 85°, erstarrt bei 80° und bildet ebenfalls mit Säuren schön krystallinische Verbindungen; das Platindoppelsalz hat die Formel $C_{40}H_{30}N_2Cl_2$, $2\,PtCl_2$. Jodäthyl zeigt auf Teträthylbenzidin nur schwierig eine weitere Einwirkung; mit Jodmethyl erzeugen sich dagegen schon nach einstündiger Digestion schöne Krystalle einer Diammoniumverbindung von der Formel $C_{44}H_{34}N_2J_2$ $= C_{24}H_8(C_4H_5)_4(C_2H_3)_2N_2J_2$. Diese ist sehr schwerlöslich in absolutem Alkohol, mäfsig löslich in Weingeist, leicht löslich in siedendem Wasser und daraus in schönen langen Nadeln krystallisirbar; ihre Lösung wird durch Ammoniak nicht mehr gefällt, sie liefert aber mit Silberoxyd eine stark alkalische Flüssigkeit, mit allen Eigenschaften einer vollständig substituirten Ammoniumbase. Dieselbe wird weder von Jodäthyl noch von Jodmethyl weiter angegriffen und bildet mit Säuren prachtvoll krystallisirende Salze. Das in Wasser fast unlösliche, aus heifser Salzsäure in Nadeln krystallisirende Platinsalz ist $C_{44}H_{34}N_2Cl_2$, $2\,PtCl_2$. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs das Benzidin ein primäres Diamin $\left.\begin{matrix}C_{24}H_8''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ ist, in welchem die Atomgruppe $C_{24}H_8$ als zweiatomiges Radical fungirt.

Nach A. Borodine (1) wirkt Jodäthyl auf Benzidin

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 533.

Azobenzol und Benzidin.

in weingeistiger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam ein; bei 70 bis 80° bildet sich aber schon nach einigen Stunden eine gelbliche Salzmasse. Versetzt man die kalt bereitete wässerige Lösung der letzteren kalt mit schwefels. Natron in geringem Ueberschuſs, so entsteht ein weiſser Niederschlag von schwefels. Benzidin, $C_{24}H_{12}N_2, S_2H_2O_8$, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit setzt auf Zusatz von Ammoniak *Aethylbenzidin* als flockige oder harzartige Masse ab, welche aus Alkohol in flachen Nadeln oder langen rhombischen Tafeln krystallisirt. Die äthylirte Base ist geruch- und geschmacklos, in Wasser ganz unlöslich, schmilzt zwischen 86 und 87°, erstarrt bei 82 bis 85°, ist nicht flüchtig, und färbt sich in alkoholischer Lösung mit Spuren von Chlor, Brom, Jod oder salpetriger Säure blaugrün, mit gröſseren Mengen der letzteren roth. Das schwefels. Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, nicht krystallisirbar; das an der Luft veränderliche jodwasserstoffs. Salz bildet farblose breite vierseitige Tafeln. Die Analyse des Aethylbenzidins gab Resultate, welche es zweifelhaft lassen, ob die Base $C_{24}H_9(C_4H_5)_3N_2$ oder $C_{24}H_8(C_4H_5)_4N_2$ ist. — Beim Erhitzen von trockenem oxals. Benzidin auf 200 bis 210° bildet sich nach Borodine (1) *Oxabenzidid* $C_{24}(C_4O_4)H_{10}N_2$ als pulverförmiger, in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien ganz unlöslicher Körper. Mit starker Kalilauge gekocht zerfällt er in Benzidin und Oxalsäure. — Versetzt man eine alkoholische Lösung von Benzidin mit Schwefelkohlenstoff, so bildet sich nach der Gleichung : $C_{24}H_{12}N_2 + C_2S_4 = C_{24}(C_2S_2)H_{10}N_2 + H_2S_2$ *Sulfocarbobenzidid*, $C_{24}(C_2S_2)H_{10}N_2$, als gelbliches, aus mikroscopischen Schuppen bestehendes Pulver, vollkommen unlöslich in oben genannten Flüssigkeiten. — Erhitzt man Benzidin mit wenig überschüssigem Chlorbenzoyl auf 100 bis 120°, so bildet sich

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 641

eine feste Masse, welche neben salzs. Benzidin zwei durch Substitution entstandene Körper enthält, von denen der eine, in geringerer Menge sich bildende, aus heifsem Alkohol in silberglänzenden Schuppen krystallisirt und bei etwa 205° schmilzt; der andere in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Körper schmilzt weit über 220°. Beide sind durch Aetzkali sehr schwer zersetzbar.

Kyaphenin.

Erhitzt man nach S. Cloëz (1) 20 Grm. vorher geschmolzenes und gepulvertes cyans. Kali in einem Glaskolben mit langem Hals mit 30 Grm. Chlorbenzoyl längere Zeit nahe auf den Schmelzpunkt des cyans. Kali's, so entsteht neben Chlorkalium eine mit diesem gemengt bleibende, mit Benzonitril (Cyanphenyl) isomere Substanz, das *Kyaphenin*, während unter Entwickelung von Kohlensäure eine kleine Menge eines etwa bei 190° siedenden Oels überdestillirt, welches alle Eigenschaften des Benzonitrils hat. Von dem Chlorkalium trennt man das Kyaphenin entweder durch Erhitzen, wobei es sich unzersetzt verflüchtigt, oder man behandelt das Gemenge mit siedendem Wasser und unterwirft den getrockneten Rückstand der Destillation. Cloëz drückt die Zusammensetzung des Kyaphenins durch die Formel $C_{42}H_{15}N_3 = 3\,C_{14}H_5N$ aus und vergleicht es mit dem Kyanäthin $C_{18}H_{15}N_3 = 3\,C_6H_5N$. Seine Bildung entspricht dann der Gleichung : $3(C_{14}H_5O_2, Cl) + 3(KO, C_2NO) = C_{42}H_{15}N_3 + 3KCl + 6CO_2$. Es ist eine neutrale, harte Substanz von krystallinischem Bruch; es schmilzt bei 224° und destillirt unverändert bei einer oberhalb 350° liegenden Temperatur; in Wasser ist es ganz unlöslich, in Alkohol und Aether nur wenig löslich. Von Aetzkali wird es in der Hitze unter reichlicher Ammoniakentwickelung zersetzt, in Schwefelsäure löst es sich unter Bildung einer Säure, deren Barytsalz löslich ist; von concentrirter Salzsäure wird es selbst in der Siedehitze nicht gelöst; auch

(1) In der S. 298 angef. Abhandl.

Kyaphenin. gewöhnliche Salpetersäure ist ohne Einwirkung. In rauchender Salpetersäure löst es sich ohne Gasentwickelung, aber unter starker Erhitzung; durch Verdampfen oder Zumischen von Wasser erhält man aus dieser Lösung nahezu die ganze Menge des Kyaphenins als eine in Nadeln krystallisirte Nitroverbindung von der Formel $C_{42}H_{12}(NO_4)_3N_3$. — Auch bei der Einwirkung von Chloracetyl auf cyans. Kali bildet sich unter Kohlensäureentwickelung eine feste krystallisirbare Substanz, von welcher Cloëz vermuthet, sie sei das *Kyamethin*. — Von der bei der freiwilligen Zersetzung der Blausäure entstehenden Substanz, der s. g. Azulminsäure, giebt Cloëz an, sie sei keine Verbindung von stets gleicher Zusammensetzung, auch lasse sich daraus das Kyanhydrin $C_6H_3N_3 = 3\,C_2NH$ nicht isoliren. Er vermuthet ferner, dafs die Nitrile oder die mit ihnen polymeren Substanzen auch durch Einwirkung von Chlor- oder Bromcyan auf die Alkalisalze organischer Säuren entstehen könnten; trockenes benzoës. Kali liefere z. B. in einem Strom gasförmigen Chlorcyans auf 160° erhitzt eine reichliche Menge Benzonitril.

Flüchtige Basen aus Torf. A. H. Church und E. Owen (1) haben die bei der trockenen Destillation von irischem Torf in möglichst niedriger Temperatur gebildeten flüchtigen organischen Basen untersucht. Sie behandelten das rohe, die Basen enthaltende Oel (400 Gallons, als Product der Destillation von 100 Tonnen Torf) wiederholt mit Salzsäure, zerstörten das Pyrrol und andere Beimengungen durch längeres Kochen der sauren Lösung und unterwarfen dieselbe nach dem Verdampfen, unter Zusatz eines Ueberschusses von Kalk, der Destillation. Die übergegangenen Basen wurden, nach nochmaligem Binden an Salzsäure, Abscheiden mit Kali und Trocknen mittelst Kalihydrat, einer sehr oft

(1) Phil. Mag. [4] XX, 110; Chem. News II, 133, 146; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 803.

Flüchtige Basen aus Torf.

(500- bis 600mal) wiederholten fractionirten Destillation unterworfen. In dem flüchtigeren, zwischen 95 und 100° übergehenden ($^9/_{10}$ des Ganzen betragenden) Antheil fanden Church und Owen eine neue, von ihnen *Cespitin* genannte Base. Die bei 110 bis 120° übergehende Portion bestand aus Pyridin, $C_{10}H_5N$ (Siedep. 116,5°), die zwischen 130 und 145° übergehende aus Picolin, $C_{12}H_7N$ (Siedep. 135°), die zwischen 155 und 160° destillirende aus Lutidin, $C_{14}H_9N$ (Siedep. 154°), und die zwischen 175 und 190° destillirende Portion aus Collidin, $C_{18}H_{13}N$ (Siedep. 180°). — Das *Cespitin*, $C_{10}H_{13}N$, ist ein farbloses, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbares Oel von dem Siedepunkt des Amylamins (95°), mit welcher Base es isomer ist. Es ist leichter als Wasser, riecht stark, aber weniger unangenehm als Amylamin und ist unlöslich in starker Kalilauge. Kupfersalze geben mit der Base einen grünen, im Ueberschufs mit blafsgrüner Farbe löslichen Niederschlag; mit Quecksilberchlorid bildet sie perlmutterglänzende, irisirende Blättchen. Das Cadmiumchloriddoppelsalz ist leicht löslich, in langen farblosen Prismen krystallisirbar. Das Platindoppelsalz, $C_{10}H_{14}NCl, PtCl_2$, schiefst in prachtvollen orangerothen Krystallen an. Es ist nur wenig löslich in kaltem Wasser; die Lösung in heifsem Wasser setzt bei halbstündigem Sieden, unter Entwickelung von Salzsäure und Entfärbung der überstehenden Flüssigkeit, glänzende blafsgelbe Schuppen ab, deren Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{13}PtNCl_2$ entspricht. Ihre Bildung nach der Gleichung $C_{10}H_{14}NCl, PtCl_2 = C_{10}H_{13}PtNCl_2 + HCl$ ist vollkommen analog der Zersetzung des Pyridin- und Picolinplatinsalzes. Church und Owen nennen diese Verbindung *Platocespitylammoniumchlorid*; sie ist aus siedendem Wasser krystallisirbar, bildet sich aber nicht direct aus Cespitin und Platinchlorid. Bei mehrtägigem Erhitzen von Cespitin (1 Vol.) mit Jodäthyl (8 bis 10 Vol.) in einer verschlossenen Glasröhre auf 120° entsteht eine in Wasser lösliche, nicht krystalli-

sirbare Verbindung, welche bei der Behandlung mit Silberoxyd eine ätzende, nicht flüchtige Base liefert, deren Platinsalz in strohgelben, glimmerartigen Blättchen von der Formel $(C_{10}H_{13})'''$, C_4H_5, NCl, $PtCl_2$ krystallisirt. Mit Jodamyl und Cespitin bildet sich ebenfalls unkrystallisirbares Amylcespitylammoniumjodid, hierin wie die Aethylverbindung sich wesentlich von den entsprechenden, aus Amylamin sich erzeugenden Verbindungen unterscheidend. Church und Owen nehmen hiernach an, in dem Cespitin sei das dreiatomige Radical $C_{10}H_{13}'''$ enthalten und die Base stehe zu dem Amylamin in derselben Beziehung, wie Picolin zu Anilin. — *Picolin* liefert bei der Behandlung mit Chlor- oder Bromäthylen nach der Gleichung: $2(C_{12}H_7''', N) + C_4H_4'', Cl_2 = (C_{12}H_7''')_2, (C_4H_4''), N_2, Cl_2$ eine schön krystallisirbare Verbindung, mit deren Untersuchung Church und Owen noch beschäftigt sind.

Flüchtige Basen aus faulendem Fleisch.

F. Crace Calvert (1) hat nach einer vorläufigen Mittheilung die Beobachtung gemacht, dafs faulendes Fleisch (Ochsen- oder Fischfleisch, je 20 Pfund mit Bimsstein in kleinen Fässern geschichtet) an die Luft, welche damit in Berührung ist, flüchtige organische Basen abgiebt, sofern diese Luft, durch Platinchlorid geleitet, einen gelben amorphen Niederschlag erzeugt. In diesem Niederschlag findet Calvert aufser Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff auch Schwefel (11 pC.) und Phosphor (6,01 pC.). Beim Erhitzen desselben mit starker Kalilauge entwickele sich eine flüssige, flüchtige und entzündliche Base, während der Schwefel und Phosphor mit dem Alkali verbunden bleibe. Das Platinsalz enthalte weder Schwefelplatin, noch sei demselben mittelst Schwefelkohlenstoff freier Schwefel zu entziehen. Bei der Fäulnifs des Fleisches entwickele sich weder Schwefelwasserstoff, noch Phosphorwasserstoff, wohl aber seien die flüchtigen Stoffe,

(1) Lond. R. Soc. Proc. X, 341; Phil. Mag. [4] XX, 387; im Ausz. Rép. chim. pure II, 429.

welche sich bei fortschreitender Fäulnifs bilden und welche den Stickstoff, Schwefel und Phosphor der thierischen Substanz enthielten, von einander verschieden. Beim Erhitzen der Platinsalze entwickelten sich theils saure, theils alkalische Dämpfe von widrigem fauligem Geruch, neben einem krystallinischen Sublimat, welches aber nicht Salmiak sei. Die Versuche sind von Calvert in der Absicht angestellt, um über die Natur der Producte, welche sich aus putriden Wunden entwickeln, und deren möglichen Zusammenhang mit dem Hospitalbrand Aufschlufs zu erhalten.

Chinolin; Lepidin.

Nach einer Angabe von C. Greville Williams (1) liefern Chinolin und Lepidin, aus Cinchonin dargestellt, durch Erhitzen mit Jodamyl unter späterem Zusatz von Wasser ein braunes Oel, welches durch Behandlung mit Ammoniak in einen in Alkohol löslichen, prachtvoll blauen Farbstoff übergeht. Die isomeren Basen aus Steinkohlentheeröl (Jahresber. f. 1856, 536) seien von Chinolin und Lepidin darin verschieden, dafs sie bei obiger Behandlung den blauen Farbstoff nicht geben, wohl aber nach einem anderen (nicht angegebenen) Verfahren. (Vgl. Jahresber. f. 1859, 758 f. und in diesem Jahresber. den Abschnitt über technische Chemie bei Färberei.)

Pflanzenalkaloïde im Allgemeinen.

T. G. Wormley beschreibt ausführlich das Verhalten des Morphins (2), des Narcotins (3) (und der Meconsäure), des Atropins (4) und des Brucins (5), in ähnlicher Weise wie früher das des Strychnins (6) gegen verschiedene Reagentien bei verschiedenen Graden der Verdünnung. Die Angaben gestatten keinen Auszug.

J. G. Gentele (7) hat seine hypothetischen Ansich-

(1) Aus Chem. News I, 15 in Chem. Centr. 1860, 384. — (2) Chem. News II, 137. — (3) Chem. News II, 158, 170. — (4) Chem. News II, 13; Rép. chim. pure II, 429. — (5) Chem. News II, 65; Rép. chim. pure II, 430. — (6) Jahresber. f. 1859, 395; auch Chem. News I, 219, 242. — (7) J. pr. Chem. LXXIX, 243.

ten über die Constitution des Caffeïns, der Amalinsäure, des Nitrotheïns, Theobromins, des Asparagins und der Asparaginsäure, des Sarkosins, Kreatins, Kreatinins und Alanins mitgetheilt.

Chinin.

W. Clark (1) hat sich das nachstehende Verfahren zur Darstellung von Chinin und von anderen organischen Basen (1859) in England patentiren lassen. Aus dem mit säurehaltigem Wasser bereiteten Auszug der Chinarinde wird die Base mit Ammoniak oder kohlens. Natron, unter Vermeidung eines Ueberschusses derselben, gefällt und die Mischung mit Talgsäure gekocht. Die schmelzende Säure entziehe nach und nach der Flüssigkeit wie dem Niederschlag die organische Base vollständig und man habe dann nur den nach dem Erkalten sich bildenden Kuchen zuerst mit Wasser, dann mit Schwefelsäure zu kochen, welche letztere die Basen aufnehme. Bei vorsichtigem Neutralisiren der sauren Lösung mit einem Alkali werden zuerst färbende Beimengungen gefällt; das heifse Filtrat erstarre dann zu einer Krystallmasse von schwefels. Chinin. Auch zur Gewinnung der Opiumbasen eigne sich dieses Verfahren.

Betacinchonin.

W. Schwabe (2) hat aus käuflichem Chinoïdin eine mit dem Cinchonin gleich zusammengesetzte, aber in den Eigenschaften davon verschiedene und defshalb von ihm *βCinchonin* genannte Base abgeschieden. Dieselbe war in dem in Alkohol schwer löslichen Theil des Chinoïdins enthalten, und das schwefels. Salz wurde daraus durch Lösen in verdünnter Säure, Fällen mit Ammoniak, Behandeln des ausgewaschenen Niederschlages mit kaltem Weingeist von 0,845 spec. Gew., nochmaliges Lösen in verdünnter Schwefelsäure und Krystallisation erhalten. Die mit Am-

(1) Aus dem Lond. Journ. of arts, Febr. 1860, 94 durch Polytechn. Centr. 1860, 478 in Dingl. pol. J. CLVI, 78; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 475; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 107. — (2) Arch. Pharm. [2] CIII, 273; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 936; J. pharm. [3] XXXVIII, 389.

Betacinchonin.

moniak aus dem schwefels. Salz abgeschiedene Base krystallisirt aus der Auflösung in siedendem Alkohol beim freiwilligen Verdunsten, nach den Bestimmungen von Lösche, in rhombischen Combinationen ∞P . ∞P̆∞ . 0P (∞P : ∞P = 119°). Die Zusammensetzung des βCinchonins entspricht der Formel $C_{20}H_{12}NO$. Die gefällte wie die krystallisirte Base ist wasserfrei; sie schmilzt bei 150°. Ihre Löslichkeitsverhältnisse und die der verwandten Chinabasen sind folgende : 1 Th. löst sich in :

	αChinin	βChinin	αCinchonin	βCinchonin
Wasser, kalt	400	1500	unlöslich	unlöslich
Wasser, heifs	200	750	2500	kaum löslich
Alkohol, kalt	2	45	—	173
Alkohol, heifs	—	3,7	30	43
Aether	60	90	unlöslich	378
Chloroform	6	—	40 *)	268

*) Vgl. Schlimpert, Jahresber. f. 1859, 405.

Die Polarisationsebene wird durch die alkoholische Lösung des βCinchonins rechts abgelenkt. Aetzende oder kohlens. Alkalien und Ammoniak fällen die Base weifs, im Ueberschufs des Fällungsmittels etwas löslich. Beim Schütteln des Niederschlags mit Aether verschwindet derselbe. Die weinsäurehaltige Lösung des βCinchonins wird durch zweifachkohlens. Natron nicht gefällt. Versetzt man die neutrale Lösung des schwefels. Salzes mit Chlorwasser und dann vorsichtig mit Ammoniak, so bleibt die Flüssigkeit gelb (bei Chinin wird sie grün); mit Ferrocyankalium und Chlorwasser entsteht eine rothe, mit Ammoniak grün werdende Färbung. Mit Chinin entsteht in diesem Fall eine dunkelrothe Färbung, mit Cinchonin und Chinidin bleibt sie weingelb. Selbst aus saurer Lösung krystallisiren die Salze des βCinchonins nur mit 1 At. Säure (also bei obiger Formel der Base basische Salze). Das *salzs. βCinchonin*, $2(C_{20}H_{12}NO)$, $HCl + 4HO$, krystallisirt anscheinend in rhombischen Combinationen ∞P . ∞P̆∞ . 0P, wo ∞P : ∞P = $126^1/_2$°; es löst sich in 22 Th. kaltem, 3,2 Th. heifsem Wasser, 1 Th. kaltem, $^1/_5$ siedendem Alkohol und

Betacinchonin.

in 550 Th. Aether. Das Platindoppelsalz, $C_{20}H_{12}NO, HCl, PtCl_2$, krystallisirt beim Vermischen heifser alkoholischer Lösungen der salzs. Base und von Platinchlorid in rhombischen Combinationen $\infty P . \infty \breve{P} \infty . 0P$, wo $\infty P : \infty P = 119^0$ etwa. Das *jodwasserstoffs. Salz* ist leicht in Wasser und Alkohol löslich. Das blaus. Salz, durch Fällung mit Cyankalium erhalten, ist amorph, wasserfrei, in Alkohol und Wasser unlöslich, das ferrocyan- und schwefelcyanwasserstoffs. Salz schwerlöslich, krystallinisch. Das *schwefels. βCinchonin*, $2(C_{20}H_{12}NO), HOSO_3 + 2HO$, krystallisirt auch in rhombischen Combinationen $\infty P . \infty \breve{P} \infty . 0P$, wo $\infty P : \infty P = 136^0$; die Löslichkeitsverhältnisse in Wasser, Alkohol und Aether sind, verglichen mit denen der verwandten schwefels. Salze, folgende :

	αChinin	βChinin	αCinchonin	βCinchonin
Wasser, kalt	740	350	54	75
Wasser, heifs	30	—	—	14
Alkohol, von 80 pC., kalt	57	—	6,5	13,6
Alkohol, „ 98 „ „	63	—	11,5	—
Alkohol, „ 80 „ heifs	—	—	—	1,5
Aether	lösl.	—	unlösl.	unlösl.

Die verdünnte Lösung des schwefels. βCinchonins schillert stark. Aus einer Auflösung des schwefels. Salzes (10 Th.) in Essigsäure (144 Th.) und verdünnter Schwefelsäure (12 Th.) krystallisirt nach dem Zufügen einer warmen Lösung von Jod (3 Th.) in Alkohol (115 Th.) *schwefels. Jod-βCinchonin* von nur undeutlich erkennbarer Form. Das *salpeters. βCinchonin* krystallisirt bei der freiwilligen Verdunstung sehr langsam in nicht verwitternden, in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslichen mono- oder triklinometrischen Formen (salpeters. αCinchonin bildet perlmutterglänzende rectanguläre Prismen). Das phosphors. Salz schiefst in fast 1″ langen, wie es scheint schiefwinkeligen Krystallen an; das essigs. Salz bildet rechtwinkelig-vierseitige Prismen, ähnlich denen des salz. und schwefels. Salzes. Auch das oxals. und das weins. Salz sind krystallisirbar.

Cocaïn.

Wöhler berichtet, dafs A. Niemann (1) eine neue organische Base, das *Cocaïn*, in der Coca, den Blättern von *Erythroxylon coca* Lam. aufgefunden hat. Diese Blätter werden in Peru und anderen Ländern Südamerikas von der arbeitenden Klasse, namentlich von den Indianern, mit etwas ungelöschtem Kalk oder Asche gekaut und sollen dann bei mäfsigem Genufs aufregend wirken und die Nahrung längere Zeit selbst bei starker Anstrengung ersetzen, bei unmäfsigem Gebrauch aber alle die schädlichen Wirkungen der narcotischen Gifte hervorbringen. Zur Darstellung des Cocaïns digerirt man die zerschnittenen Blätter mehrere Tage mit 85procentigem Alkohol, dem etwas Schwefelsäure beigemischt ist, und versetzt dann die abgeprefste und filtrirte braungrüne Lösung mit dünnem Kalkbrei in starkem Ueberschufs, wodurch ein Theil des Chlorophylls und eine Wachsart (vgl. S. 367) ausgefällt werden. Das alkalische Filtrat wird mit Schwefelsäure neutralisirt und nach dem Abdestilliren des Alkohols im Wasserbade verdunstet. Auf Zusatz von der 20fachen Menge Wasser scheidet sich dann eine schwarzgrüne, harzartige, das übrige Chlorophyll enthaltende Masse ab. Die abgegossene hellbraune klare Lösung liefert nun, indem die überstehende Flüssigkeit tief dunkelroth wird, mit kohlens. Natron einen dunkelbraunen Niederschlag, welchem letzteren durch wiederholte Behandlung mit Aether das Cocaïn entzogen wird. Dieses bleibt nach dem Verdunsten

(1) Ausführlich: über eine neue organische Base in den Cocablättern, Inauguraldissertation von A. Niemann, Göttingen 1860; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 489; Arch. Pharm. [2] CIII, 129, 291; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 855. Vorläufige Anzeige (ohne Analyse): Nachricht von der G. A. Univ. und der K. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen vom 21. März 1860; Ann. Ch. Pharm. CXIV, 213; Wien. Acad. Ber. XL, 7; J. pr. Chem. LXXXI, 129; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 767; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 384; Arch. Pharm. [2] CII, 29; Chem. Centr. 1860, 241; Ann. ch. phys. [3] LIX, 479; Rép. chim. pure II, 373; Instit. 1860, 231; J. pharm. [3] XXXVIII, 167.

Cocaïn. des Aethers als eine gelbliche amorphe, aber bald krystallinisch werdende Masse (etwa $^1/_4$ pC. der Blätter betragend) zurück. Durch Zerreiben der unreinen Base mit wenig starkem Alkohol und Auswaschen mit letzterem, bis das Filtrat ungefärbt ist, erhält man die Base rein. Leichter noch gelingt diefs, wenn man die ätherische Lösung mit schwefelsäurehaltigem Wasser schüttelt, wo der meiste Farbstoff im Aether gelöst bleibt, während das Wasser das schwefels. Cocaïn aufnimmt. Letzteres wird dann mit kohlens. Natron ausgefällt und der Niederschlag durch Behandlung mit wenig Alkohol vom noch anhängenden Farbstoff befreit. Aus seiner Lösung in wässerigem Weingeist krystallisirt das Cocaïn bei dem freiwilligen Verdunsten in farb- und geruchlosen, bisweilen ziemlich grofsen, aber selten vollkommen ausgebildeten Prismen. Die reine Base ist wenig in Wasser (in 704 Th. bei 12°), leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether löslich. Die Lösungen reagiren alkalisch, schmecken etwas bitterlich, befördern die Absonderung des Speichels und hinterlassen auf der Zunge eine eigenthümliche Betäubung, die allmälig wieder weicht und einem Gefühle von Kälte im Munde Platz macht. Das Cocaïn schmilzt bei 98° und nimmt beim Erstarren erst nach einiger Zeit wieder krystallinische Structur an. Es bewirkt, in verdünnter Lösung des salzs. Salzes in das Auge gestrichen, keine Erweiterung der Pupille. Es neutralisirt die Säuren vollständig, aber die Salze sind alle sehr leicht löslich und schwierig krystallisirbar; ihr Geschmack ist bitterer als der der freien Base, und ebenso ist die Wirkung auf die Zunge kräftiger. Das salzs. Salz erhält man bei freiwilligem Verdunsten in zarten langen, strahlig gruppirten luftbeständigen Kryställchen; das schwefels. Salz bildet einen erst bei längerem Stehen krystallisirenden Firnifs; noch schwieriger krystallisirt das salpeters. Salz. Das essigs. Salz bildet eine krystallinische Masse. Die wässerige Lösung des salzs. Cocaïns wird durch Ammoniak, Aetzkali, kohlens. Natron und kohlens. Ammoniak weifs

Cocaïn.

gefällt; der Niederschlag ist in ätzendem Alkali langsam, in Ammoniak sehr leicht löslich. Phosphors. Natron und zweifach-kohlens. Kali erzeugen keinen Niederschlag, Schwefelcyankalium nur schwache Trübung; Zinnchlorür giebt eine reichliche weifse, in Salpetersäure lösliche, Picrinsalpetersäure eine schwefelgelbe harzartig werdende Fällung. Goldchlorid giebt selbst in sehr verdünnter Lösung einen hellgelben flockigen, in der Wärme löslichen und dann in Blättchen krystallisirbaren Niederschlag. Das Platindoppelsalz ist schmutzig graugelb, krystallinisch. Durch Gerbsäure (bei Gegenwart von Salzsäure), durch Quecksilberchlorid, Kaliumquecksilberjodid, molybdäns. Ammoniak und Jodwasser wird das Cocaïn ebenfalls gefällt. Mit concentrirten Säuren oder Oxydationsmitteln tritt keine characteristische Reaction auf. Die Zusammensetzung des Cocaïns entspricht der Formel $C_{32}H_{20}NO_8$; das Golddoppelsalz ist $C_{32}H_{20}NO_8$, HCl, $AuCl_3$. Letzteres entwickelt beim Erhitzen beträchtliche Mengen von Benzoësäure, eine Erscheinung, welche auch beim Erhitzen des Atropingoldchlorids aber in geringerem Grade eintritt. Von dem Atropin, mit welchem das Cocaïn sonst grofse Aehnlichkeit hat, unterscheidet es sich wesentlich dadurch, dafs es nicht auf die Pupille wirkt und dafs seine Salze durch kohlens. Ammoniak und Zinnchlorür gefällt werden; auch schmilzt das Cocaïn bei 98°, das Atropin bei 92°. — Wie S. 365 schon erwähnt wird aus dem Auszug der Cocablätter mittelst schwefelsäurehaltigen Weingeists durch Kalkbrei neben Chlorophyll ein wachsartiger Körper ausgefällt. Man erhält diesen letzteren rein, wenn man den getrockneten Kalkniederschlag mit Aether kalt behandelt und den Verdunstungsrückstand des Aetherauszugs in kochendem Alkohol löst. Beim Erkalten fällt ein Körper heraus, der nach dem wiederholten Umkrystallisiren aus Alkohol weifse unkrystallinische Körnchen bildet, welche unlöslich in Wasser und selbst in siedendem Alkohol nur langsam löslich, aber sehr leicht löslich in Aether sind. Der bei 70° schmelzende

Cocaïn. Körper, welchen Niemann als *Cocawachs* bezeichnet, wird weder von Säuren noch von wässerigen Alkalien angegriffen; beim Schmelzen mit Kalihydrat löst er sich nach und nach auf. Beim Erhitzen entwickelt er kein Acroleïn. Die Zusammensetzung dieser Wachsart entspricht nach Niemann's Analyse der Formel : $C_{66}H_{66}O_4$; sie stimmt überein mit Mulder's (1) Analyse des Wachses aus Gras und aus der Syringa vulgaris. — Niemann versuchte auch die in den Cocablättern enthaltene Gerbsäure zu isoliren. Sie ist in der wässerigen dunkelrothen Flüssigkeit gelöst, aus welcher das Cocaïn durch kohlens. Natron gefällt wurde. Nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure, Entfernen der Schwefelsäure mit salpeters. Baryt und des Barytüberschusses mit kohlens. Ammoniak erzeugt essigs. Blei in der mit Salpetersäure neutralisirten Flüssigkeit einen braungrünen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Zersetzen mit Schwefelwasserstoff eine gelbrothe Lösung der Gerbsäure liefert. Sie wird durch Alkalien tief roth und durch Eisenchlorid braungrün gefärbt, durch Brechweinstein, salpeters. Quecksilberoxyd und -Quecksilberoxydul schmutzig gelb, aber nicht durch Leim gefällt; alkalische Kupferlösung und Goldchlorid werden reducirt. Die eingetrocknete Gerbsäure ist braunroth, nicht krystallinisch. — Ein Versuch, das riechende Princip der Cocablätter durch Destillation derselben mit Wasser und Rectification des mit Kochsalz gesättigten Destillats zu erhalten, lieferte statt eines ätherischen Oels eine kleine Menge einer weifsen, nicht krystallinischen zusammengeballten Substanz, specifisch leichter als Wasser, schmelzbar beim Erhitzen damit und den Geruch der Blätter in hohem Grade besitzend.

Metamorphin. G. C. Wittstein (2) beschreibt als *Metamorphin* eine neue Opiumbase, deren salzs. Salz von Scharf aus Rück-

(1) Berzelius' Jahresber. XXV, 599. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 481; Arch. Pharm. [2] CV, 141; N. Jahrb. Pharm. XV, 14;

ständen von der Bereitung der Opiumtinctur durch Behandlung derselben mit Kalk und Salmiak erhalten wurde. Das in 25 Th. kalten und 2 Th. heifsen Wassers auch in Alkohol, aber nicht in Aether lösliche, neutral reagirende salzs. Salz wird weder durch Ammoniak, noch durch fixe ätzende oder kohlens. Alkalien gefällt. Es enthält bei 100° getrocknet 12,2 pC. Chlorwasserstoff (das salzs. Morphin $C_{34}H_{19}NO_6 + HCl + 6HO$ enthält 9,7 pC.). Die aus dem schwefels. Salz durch Digeriren mit kohlens. Baryt und Ausziehen mit Alkohol abgeschiedene freie Base krystallisirt in sternförmig vereinigten Prismen, welche nicht bitter schmecken und sich in etwa 6000 Th. kalten, in 70 Th. kochenden Wassers lösen. Von 90procentigem Alkohol bedarf die Base bei gewöhnlicher Temperatur 330 Th., in der Siedehitze 9 Th. zur Lösung; in Aether ist sie so gut wie unlöslich. In Kalilauge ist sie leicht, in Ammoniak und kohlens. Alkalien langsamer löslich. Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. giebt damit eine gelbe Lösung. Die wässerige Lösung färbt sich mit Jodsäure allmälig gelb, Eisenchlorid bewirkt keine Veränderung, Goldchlorid erzeugt eine anfangs gelbliche Trübung, dann einen flockigen bräunlichen Niederschlag, aber keine blaue Färbung. Die Zusammensetzung der Base ist nicht ermittelt.

Metamorphin.

Corydalin.

G. Leube (1) hat das nach der Angabe von Müller (2) dargestellte Corydalin nochmals der Analyse unterworfen. Die von ihm für die procentische Zusammensetzung der freien Base gefundenen Zahlen stimmen mit Müller's Analyse überein. Aus der Platinbestimmung des Platindoppelsalzes und der Chlorbestimmung der Quecksilberchloridverbindung berechnet aber Leube als Atomgewicht der Base eine Zahl, welche annähernd mit der halbirten Müller'schen Formel $C_{46}H_{29}NO_7$ stimmt. Auch diese

im Ausz. Chem. Centr. 1860, 966; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 101; Pharm. J. Trans. [2] II, 432. — (1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 524. — (2) Jahresber. f. 1859, 570.

Formel bedarf noch wegen der unpaaren Anzahl der Sauerstoffatome einer Correctur.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Frankland (1) hat, was über die metallhaltigen organischen Radicale bekannt geworden, übersichtlich zusammengestellt und allgemeinere Betrachtungen an diese Zusammenstellungen angeknüpft. Er erörtert die Bildungsweisen, die Eigenschaften und das Verhalten der hierhergehörigen Substanzen, und wie diese Radicale und ihre Verbindungen aufzufassen und unorganischen Verbindungen der in ihnen enthaltenen Metalle zu vergleichen seien; in dieser Beziehung sind seine Ansichten im Wesentlichen dieselben, welche er bereits 1852 darlegte (2) und an die im vorhergehenden Jahresbericht (3) bei der Erwähnung der von Cahours vertheidigten Betrachtungsweise zu erinnern war.

Arsenmethyle und Arsenäthyle.

Weltzien (4) hatte Trijodide von Tetramethylammonium, Teträthylammonium und ähnlichen Verbindungen kennen gelehrt. Nach Cahours' Angabe (5) existiren entsprechende Jodide des Arsenmethyliums, Arsenäthyliums und ähnlicher Verbindungen (6); die Trijodide :

$As(C_2H_3)_4J_3$; $As(C_4H_5)_4J_3$; $As(C_2H_3)_3(C_4H_5)J_3$; $As(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2J_3$

krystallisiren in braunen metallisch-glänzenden, denen des übermangans. Kali's ähnlich aussehenden Nadeln; sie sind

(1) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 177; im Ausz. Chem. News II, 25; Rép. chim. pure II, 398. — (2) Jahresber. f. 1852, 575. — (3) Jahresber. f. 1859, 416. — (4) Jahresber. f. 1854, 480; f. 1856, 524. Vgl. auch R. Müller's Untersuchungen im Jahresber. f. 1858, 341. — (5) Compt. rend. L, 1022; Rép. chim. pure II, 255; Ann. Ch. Pharm. CXVI, 364; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 448; Chem. Centr. 1860, 624. — (6) Vgl. über solche Verbindungen Jahresber. f. 1853, 489, 494; f. 1854, 528 ff.; f. 1859, 431.

im Allgemeinen wenig löslich in Alkohol und in Wasser, namentlich in der Kälte; auch Aether löst sie nur in geringer Menge. Bei der Destillation werden sie zersetzt; $As(C_2H_3)_4J_3$ giebt hierbei die Jodverbindung des Kakodyls und $As(C_4H_5)_4J_3$ die des entsprechenden Arsendiäthyls :

Arsenmethyle und Arsenäthyle.

$$As(C_2H_3)_4J_3 = 2\,C_2H_3J + As(C_2H_3)_2J\,;$$
$$As(C_4H_5)_4J_3 = 2\,C_4H_5J + As(C_4H_5)_2J.$$

Läſst man 2 Aeq. Jod auf 1 Aeq. Kakodyljodür oder 3 Aeq. Jod auf freies Kakodyl einwirken, so bilden sich Jodmethyl und Arsenmonomethyljodid (1) :

$$As(C_2H_3)_2J + 2\,J \text{ o. } As(C_2H_3)_2 + 3\,J = C_2H_3J + As(C_2H_3)J_2,$$

und bei der Destillation des Arsenmonomethyljodids mit 2 Aeq. Jod oder des freien Kakodyls mit 5 Aeq. Jod erhält man, während alles Methyl als Jodmethyl austritt, Dreifach-Jodarsen. Die Jodverbindung des Kakodyls aus der Aethylreihe (des Arsendiäthyls) ergab ganz analoge Resultate. Cahours hebt, an seine früher (2) erörterten Ansichten erinnernd, hervor, daſs hier immer Verbindungen von der allgemeinen Formel AsX_3 gebildet werden. — Die Jodverbindung des Kakodyls aus der Aethylreihe und das Arsenmonäthyljodid geben bei Einwirkung überschüssigen Silberoxyds ihren Jodgehalt gerade so ab, wie die entsprechenden Methylverbindungen, und werden zu krystallisirbaren Säuren, $As(C_4H_5)_2HO_4$ und $As(C_4H_5)H_2O_6$, welche die gröſste Aehnlichkeit mit der Kakodyläure $As(C_2H_3)_2HO_4$ und der Arsenmonomethylsäure $As(C_2H_3)H_2O_6$ (3) haben.

Stibäthyle und Stibmethyle.

G. B. Buckton (4) hat Untersuchungen über die Stibäthyle und Stibmethyle veröffentlicht. — Das Stibäthyl (Triäthylstibin) $Sb(C_4H_5)_3$ entspricht dem Ammoniaktypus

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 384 f. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 416, auch Cahours' Abhandlung über die organischen Radicale in Leçons de chimie professées en 1860 à la société chimique de Paris, p. 49. — (3) Jahresber. f. 1858, 385. — (4) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 115; im Ausz. Chem. News II, 10; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 611; Rép. chim. pure II, 405.

Stibäthyle und Stibmethyle.

NH_3 oder läfst sich auch als Antimonoxyd SbO_3 betrachten, in welchem O_3 durch $(C_4H_5)_3$ ersetzt sind; Buckton versuchte, äthylreichere Verbindungen des Antimons darzustellen, die in gleicher Weise auf SbO_4 oder SbO_5 zu beziehen wären. Er liefs Zinkäthyl auf die Jodverbindung des Stibäthyls, $Sb(C_4H_5)_3J_2$ (1) einwirken; bei der Mischung beider Substanzen wird viel Wärme frei und es bildet sich eine taigige Masse, auf welcher eine gelbliche Flüssigkeit schwimmt; bei der Destillation entwickelt sich viel entzündliches, mit Stibäthyldampf beladenes Gas; die übergehende schwere gelbliche Flüssigkeit wurde in einer Leuchtgasatmosphäre rectificirt, wo zuerst etwas Aether überging, dann zwischen 150 und 160° Stibäthyl (die Zusammensetzung entsprach der Formel $Sb(C_4H_5)_3$ und die Eigenschaften waren im Wesentlichen die von Löwig für Stibäthyl angegebenen), und zwischen 160 und 170° eine an Kohlenstoff und Wasserstoff reichere Flüssigkeit, deren Zusammensetzung annähernd der Formel $Sb(C_4H_5)_4$ entsprach, welche aber Buckton mit gröfserer Wahrscheinlichkeit als eine Mischung von $Sb(C_4H_5)_3$ und $Sb(C_4H_5)_5$ betrachtet, deren letzterer Bestandtheil beim Erhitzen unter Gasentwickelung, entsprechend der Gleichung: $Sb(C_4H_5)_5 = Sb(C_4H_5)_3 + C_4H_4 + C_4H_6$, zersetzt werde (die zwischen 160 und 170° siedende Flüssigkeit entwickelte, über Quecksilber mit Brom zusammengebracht, ein Gas, von welchem ein Theil bei Zusatz überschüssigen Broms wieder absorbirt wurde, was Buckton als für die Anwesenheit von $Sb(C_4H_5)_5$ sprechend betrachtet, das mit 4 Br sich zu $Sb(C_4H_5)_3Br_2 + C_4H_4Br_2 + C_4H_6$ umsetze). — Die Chlorverbindung des Stibäthyls, $Sb(C_4H_5)_3Cl_2$, wirkt auf Zinkäthyl nicht ein, auch nicht wenn die Mischung beider Substanzen bis zum

(1) Grob gepulvertes Antimon wirkt auf Jodäthyl, mit diesem in zugeschmolzenen Glasröhren auf etwa 140° erhitzt, rasch ein; es bildet sich eine ölige Flüssigkeit, welche aus der Jodverbindung des Stibäthyls, $Sb(C_4H_5)_3J_2$, vermuthlich mit etwas Dreifach-Jodantimon, besteht.

Stibäthyle und Stibmethyle.

Sieden erhitzt wird. — Die von Löwig und Schweizer (1) bereits beschriebene, durch Erhitzen von Stibäthyl mit Alkohol und Schwefel leicht zu erhaltende Schwefelverbindung $Sb(C_4H_5)_3S_2$ wird durch Kochen mit überschüssigem wässerigem Cyankalium rasch unter Bildung von Schwefelcyankalium und Freiwerden von Stibäthyl zersetzt; wird die eben besprochene zwischen 160 und 170° siedende, muthmaſslich die Verbindung $Sb(C_4H_5)_5$ enthaltende Flüssigkeit mit Alkohol und Schwefel gekocht, so bildet sich auſser $Sb(C_4H_5)_3S_2$ auch noch eine erhebliche Menge Zweifach-Schwefeläthyl. — Zur Darstellung des freien Stibäthyls destillirt man am besten seine Salze, namentlich die leicht zu erhaltende Jodverbindung, mit gekörntem Zink. — Es gelang nicht, durch Zusammenbringen von Stibäthyl und Schwefelkohlenstoff eine ähnliche Reaction vor sich gehen zu lassen, wie sie beim Zusammenbringen von Triäthylphosphin und Schwefelkohlenstoff statt hat (2); eben so wenig lieſs sich eine Einwirkung zwischen Stibäthyl und Bromäthylen $C_4H_4Br_2$ einleiten; bei dem Erhitzen der Gemische in zugeschmolzenen Röhren auf 140° trat Explosion, unterhalb dieser Temperatur keine Einwirkung ein.

Buckton bereitete noch durch Zusammenbringen von Stibäthyl und Jodäthyl die Jodverbindung des Stibäthyliums (Teträthylstibins) $Sb(C_4H_5)_4J$, und untersuchte auch einige andere Verbindungen des Stibäthyliums; die von ihm erlangten Resultate stimmen im Wesentlichen mit R. Löwig's Angaben (3) überein; nur fand er den Platingehalt der gelben, in Alkohol wenig löslichen Verbindung, welche aus der Mischung der wässerigen Lösungen von Chlor-Stibäthylium und Platinchlorid krystallisirte, der Formel $Sb(C_4H_5)_4Cl, PtCl_2$ entsprechend (Löwig hatte gelbe, in Wasser und in Alkohol lösliche Krystalle $2[Sb(C_4H_5)_4Cl], 3PtCl_2$ beschrieben).

(1) Jahresber. f. 1850, 474. — (2) Jahresber. f. 1858, 333 und in diesem Jahresber. S. 333. — (3) Jahresber. f. 1855, 582 ff.

Stibäthyle und Stibmethyle.

Buckton hat auch die Einwirkung der Jodverbindung des Stibmethyls (Trimethylstibins), $Sb(C_2H_3)_3J_2$, auf Zinkmethyl untersucht. Jene Jodverbindung läfst sich durch Einwirkung von metallischem Antimon auf Jodmethyl bei 140° in schönen Krystallen erhalten. Sie wirkt auf Zinkmethyl energisch ein; beide Substanzen wurden allmälig in einer Retorte gemischt und diese dann zur Beseitigung des überschüssigen Zinkmethyls und des Aethers, in welchem dasselbe gelöst gewesen war, auf 100° erhitzt. Bei stärkerem Erhitzen ging eine schwere wenig gefärbte Flüssigkeit über, welche nach dem Waschen mit Wasser und verdünnter Säure in einer Leuchtgasatmosphäre rectificirt wurde; die hierbei einzeln aufgefangenen, zwischen 80 und 100° übergegangenen Portionen waren alle ölige, schwach riechende, in Wasser untersinkende und mit ihnen sich nicht mischende, an der Luft nicht selbst entzündliche und nicht rauchende Flüssigkeiten; der Kohlenstoff- und der Wasserstoffgehalt des bei 80 bis 86° Uebergegangenen entsprach der Formel $Sb(C_2H_3)_3$, der des bei 86 bis 96° Uebergegangenen der Formel $Sb(C_2H_3)_4$, der des bei 96 bis 100° Uebergegangenen der Formel $Sb(C_2H_3)_5$ (1). — Buckton hält es hiernach für wahrscheinlich, dafs freie Stibäthyle und Stibmethyle mit gröfserem Gehalt an Alkoholradical, als $Sb(C_4H_5)_3$ und $Sb(C_2H_3)_3$, existiren.

Eine Angabe Schellbach's (2), dafs bei einstündigem Erwärmen von Stibäthyl mit Schwefelcyanallyl (Senföl) in zugeschmolzenen Röhren auf 40 bis 50° sich eine krystallisirbare harnstoffartige Verbindung $C_{30}H_{20}NSbS_2$ =

(1) In der Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 615 wird darauf aufmerksam gemacht, dafs Buckton's Analysen mit den Formeln besser stimmen, wenn mit Sb = 120 statt (wie es Buckton that) mit Sb = 129 gerechnet wird. — (2) Pogg. Ann. CIX, 607; Berl. Acad. Ber. 1860, 52; J. pr. Chem. LXXIX, 417; Chem. Centr. 1860, 273; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 332; Rép. chim. pure II, 293.

$NSb\begin{cases}(C_2S_2)'' \\ (C_4H_5)_2 \\ (C_4H_5).(C_6H_5)\end{cases}$ bilde, fand bald Berichtigung in der Wahrnehmung (1), dafs das angewandte Stibäthyl noch Jodäthyl enthalten hatte und jene Krystalle Jod-Stibäthylium mit anhängendem Senföl gewesen waren; reines Stibäthyl giebt mit Schwefelcyanallyl selbst nach längerem Erwärmen des Gemisches in zugeschmolzenen Röhren kein krystallisirbares Product.

Das Jod-Stibmethylium $Sb(C_2H_3)_4J$ krystallisirt nach vom Rath (2) hexagonal und zeigt die Combination $\infty P . P . 0 P$, das Verhältnifs einer Nebenaxe zur Hauptaxe = 1 : 1,422 und die Winkel P : P in den Endkanten = 129°26′, in den Seitenkanten = 117°20′.

Zinnäthyle.

Kulmiz (3) hat die Verbindungen der von Löwig als *Methstannäthyl*, sonst als Zinnsesquiäthylid oder Sesquistannäthyl bezeichneten Atomgruppe $Sn_2(C_4H_5)_3$ untersucht (4). Er befolgte Löwig's Verfahren zur Darstellung der Zinnäthyle (Jodäthyl auf eine Legirung von 6 Th. Zinn und 1 Th. Natrium einwirken zu lassen) und zur Trennung derselben, namentlich zur Trennung des Methstannäthyls vom Aethstannäthyl $Sn_4(C_4H_5)_5$ die ungleiche Löslichkeit der schwefels. Salze in verdünntem Weingeist zu benutzen; aus dem schwefels. Methstannäthyloxyd wurden die anderen Verbindungen des darin enthaltenen Radicals dargestellt. — Das Methstannäthyl im freien Zustand scheidet sich bei Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung der bei Einwirkung von Zinnnatrium auf Jodäthyl sich bildenden Zinnäthyle, zugleich mit Aeth-

(1) Pogg. Ann. CX, 152; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 444; Rép. chim. pure II, 406. — (2) Pogg. Ann. CX, 115. — (3) J. pr. Chem. LXXX, 60; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 945; Rép. chim. pure III, 62. — (4) Bezüglich früherer Untersuchungen über dieses Radical und seine Verbindungen vgl. Löwig im Jahresber. f. 1852, 581 u. 587, Buckton im Jahresber. f. 1859, 410 und namentlich Cahours im Jahresber. f. 1859, 419 u. 423.

Zinnäthyle. stannäthyl, ab; in den bei fractionirtem Fällen mit Wasser sich ausscheidenden letzten Portionen ist fast nur es enthalten. Es ist ein fast wasserhelles schweres dickflüssiges Oel von geringem Lichtbrechungsvermögen, faulen Früchten ähnlich riechend; es reducirt aus salpeters. Silber sofort das Metall; es ozonisirt den Sauerstoff beim Schütteln mit demselben. Wasserfreies Oxyd dieses Radicals entsteht beim Zutreten trockner atmosphärischer Luft zu dem letzteren; das Oxydhydrat wurde erhalten durch Zersetzen des schwefels. Salzes mittelst Barythydrat in der Lösung in verdünntem Weingeist, und langsames Verdunsten des Filtrats bei Abschlufs der Luft, wo säulenförmige, in Wasser schwer, in Alkohol und in Aether leicht lösliche Krystalle von stark basischen Eigenschaften sich bildeten. — Die Chlorverbindung $Sn_2(C_4H_5)_3Cl$ wurde erhalten durch wechselseitige Zersetzung des schwefels. Salzes mit Chlorbaryum und Ausziehen des zugleich mit dem schwefels. Baryt sich ausscheidenden gelben Oels mittelst Alkohol oder Aether (sie bildet sich auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf das schwefels. Salz); mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium entwässert ist sie eine farblose, sehr heftig riechende, ungeachtet des sehr hohen Siedepunkts sich doch ziemlich leicht verflüchtigende Flüssigkeit von 1,320 spec. Gew., welche bei — 3 bis — 5° in farblosen Tafeln krystallisirt. Aus einer Mischung der weingeistigen Lösungen von Chlor-Methstannäthyl und Platinchlorid krystallisirten bei freiwilligem Verdunsten zuerst dunkelrothe, nach dem Stehen über Schwefelsäure schwarze Nadeln $Sn_2(C_4H_5)_3Cl, 2 PtCl_2$ (nur der Platingehalt wurde bestimmt), und aus der davon abgegossenen Flüssigkeit grofse gelbe, unangenehm riechende Octaëder, deren Platingehalt der Formel $Sn_2(C_4H_5)_3Cl, PtCl_2$ entsprach; auch mit Goldchlorid und mit Quecksilberchlorid scheint das Chlor-Methstannäthyl Doppelsalze zu bilden. Die Bromverbindung $Sn_2(C_4H_5)_3Br$ wurde in entsprechender Weise, wie die Chlorverbindung, als ähnliche, äufserst

Zinnäthyle.

heftig und an Senföl erinnernd riechende Flüssigkeit von 1,630 spec. Gew. erhalten; die Jodverbindung durch wechselseitige Zersetzung des schwefels. Salzes mit Jodkalium in heifser wässeriger Lösung, oder durch Behandlung der weingeistigen Lösung des Methstannäthyloxydes mit Jod oder besser Jodwasserstoffsäure, Aether und Wasser, als eine leichtbewegliche farblose, heftig riechende, bei 180 bis 200° siedende (1) Flüssigkeit von 1,850 spec. Gew. — Eine Schwefelverbindung $Sn_2(C_4H_5)_3S$ wurde dargestellt durch Sättigen der einen Hälfte einer weingeistigen Lösung von Methstannäthyloxyd mit Schwefelwasserstoffgas, Abdunstenlassen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs, Zusatz der anderen Hälfte der Lösung und Entwässern des nach 24 Stunden abgeschiedenen schweren Oeles durch Stehenlassen über Schwefelsäure; es wurde so eine zähe, widrig riechende, bernsteingelbe Flüssigkeit mit einem der gegebenen Formel entsprechenden Schwefelgehalt erhalten, in welcher sich nach längerer Zeit nicht näher untersuchte glänzende kleine Würfel bildeten. Bei vollkommenem Sättigen einer weingeistigen Lösung von Methstannäthyloxyd mit Schwefelwasserstoff wurde eine gelbe, silberweifse Krystallblättchen einschliefsende Masse erhalten, in welcher Kulmiz Schwefelwasserstoff-Schwefelmethstannäthyl oder eine höhere Schwefelungsstufe des letzteren Radicals vermuthet; die von jener Masse abgegossene Flüssigkeit ergab bei freiwilligem Verdunsten einen weifsen krystallinischen Rückstand von furchtbarem, auch an Mercaptan erinnerndem Geruch. — Das schwefels. Salz $Sn_2(C_4H_5)_3O, SO_3$ ist in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem ziemlich löslich; deutliche, denen des Quarzes sehr ähnliche Krystalle erhält man bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung; Versuche, ein dem Alaun entsprechendes Doppelsalz von schwefels. Meth-

(1) Cahours fand den Siedepunkt bei 235 bis 238°.

Zinnäthyle. stannäthyl und schwefels. Thonerde darzustellen, ergaben keine positiven Resultate. Bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung des Methstannäthyloxydhydrats unter Luftzutritt bilden sich in der Flüssigkeit kleine glänzende Krystalle von kohlens. Salz $Sn_2(C_4H_5)_3$ O, CO_2; letzteres scheidet sich auch bei der wechselseitigen Zersetzung des schwefels. Salzes mit kohlens. Ammoniak in heifser wässeriger Lösung als weifses Krystallpulver ab (es ist in überschüssigem kohlens. Ammoniak löslich), es krystallisirt aus der ätherischen Lösung in grofsen prismatischen, dem monoklinometrischen Systeme angehörigen Krystallen. Durch Phosphorsäure wird das vorhergehende Salz zu einem weifsen Krystallpulver, welches in warmem Wasser ziemlich, in verdünntem Weingeist sehr leicht, schwieriger in Aether löslich ist, und durch Umkrystallisiren büschelförmig vereinigte glänzende Nadeln giebt; die Zusammensetzung dieses phosphors. Salzes ist $Sn_2(C_4H_5)_3O$, 2 HO, PO_5. Analoge Zusammensetzung hat das in entsprechender Weise dargestellte arsens. Salz. Das salpeters. Salz wurde nur als eine syrupartige Masse, $Sn_2(C_4H_5)_3O$, NO_5, erhalten, ist in Alkohol und in Aether leicht löslich, verbrennt beim Erhitzen ohne Verpuffung. Das jods. und das broms. Salz scheiden sich bei der Darstellung des Jod- oder des Brom-Methstannäthyls durch Behandlung des Oxyds mit Jod oder Brom in Form kleiner glänzender, beim Erhitzen schwach verpuffender Krystalle aus. — Das ameisens. Salz krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln, die wasserfrei sind; es ist leicht löslich in verdünntem Weingeist, weniger in Wasser; es schmilzt bei 50 bis 60° und beginnt bei etwas höherer Temperatur ohne Zersetzung zu sublimiren. Ganz ähnliche Eigenschaften haben das essigs. und das butters. Salz. Das neutrale oxals. Salz bildet kleine glänzende nadelförmige Krystalle, welche 2 $Sn_2(C_4H_5)_3O$, C_4O_6 + 2 HO zu sein scheinen; bei längerem Trocknen über Schwefelsäure wird das Salz wasserfrei, über 100° erhitzt beginnt es sich zu zersetzen.

Zinnäthyle.

Das neutrale weins. Salz ist in Wasser weniger, in warmem verdünntem Weingeist leichter löslich und krystallisirt aus letzterer Lösung in Würfeln $2 Sn_2(C_4H_5)_3O, C_8H_4O_{10} + 2 HO$; das saure weins. Salz bildet glänzende, dem rhombischen Systeme angehörende Krystalle $Sn_2(C_4H_5)_3O, HO, C_8H_4O_{10} + 2 HO$. Das benzoës. Salz bildet farblose prismatische Krystalle, die wasserfrei sind, aromatisch riechen, gegen 80⁰ schmelzen und stärker erhitzt sublimiren. Das cyans. Salz, erhalten durch Zersetzen der Lösung der Chlorverbindung in wasserfreiem Weingeist mittelst cyans. Silberoxyds und Verdunstenlassen des Filtrats, bildet kleine seideglänzende, sternförmig gruppirte Nadeln $Sn_2(C_4H_5)_3O, C_2NO$, ist in Alkohol und in Aether ziemlich leicht löslich, zersetzt sich bei längerer Einwirkung der Luft zu kohlens. Salz. Durch Sättigen der weingeistigen Lösung des cyans. Methstannäthyloxyds mit Ammoniakgas, Eindunsten der Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur und Umkrystallisiren des Rückstandes aus verdünntem Weingeist wurden prismatische Krystalle erhalten, welche sich dem bei Einwirkung von Ammoniak auf cyans. Methyl entstehenden Methylharnstoff $C_2H_3(C_2H_3)N_2O_2$ (1) mehrfach ähnlich verhalten und nach Kulmiz Methstannäthylharnstoff $C_2H_3[Sn_2(C_4H_5)_3]N_2O_2$ sind. — Als zur Darstellung von Jod-Methstannäthylammonium, $[Sn_2(C_4H_5)_3]H_3NJ$, dessen Existenz Kulmiz vermuthet, mit Ammoniak gesättigte weingeistige Lösung von Jod-Methstannäthyl in eine Glasröhre eingeschmolzen auf 100⁰ erhitzt wurde, trat nach einigen Stunden Explosion der Röhre ein; ein anderer Theil der Flüssigkeit hinterliefs nach dem Verdunsten lange spiefsige Krystalle von wenig merklichem Geruch, deren Natur nicht genauer festgestellt wurde. — Kulmiz erörtert noch, an Löwig's Ansichten über die Zinnäthyle (2) sich anschliefsend, dafs das

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 679; f. 1851, 384. — (2) Jahresber. f. 1852, 589.

Methstannäthyl $Sn_2(C_4H_5)_3$ als dem Methyl C_2H_3 analog constituirt und fungirend zu betrachten sei, und dafs namentlich die Darstellung eines das erstere Radical enthaltenden zusammengesetzten Harnstoffs zu Gunsten dieser Betrachtungsweise spreche.

Bleiäthyle. Klippel (1) hat Untersuchungen über das von Löwig (2) entdeckte und als *Methplumbäthyl* bezeichnete Radical $Pb_2(C_4H_5)_3$ veröffentlicht. Es entsteht dieses bei der Einwirkung von Jodäthyl auf eine Legirung von Blei und Natrium in um so gröfserer Menge, je näher das Zusammensetzungsverhältnifs derselben der Formel Pb_2Na_3 entspricht. Man schmilzt in einem hessischen Tiegel das Blei (3 Th.) und trägt nach Entfernung des Feuers das Natrium (1 Th.) in kleinen noch mit Steinöl befeuchteten Stücken unter Umrühren mit einem Eisendraht ein, wo die Bildung der Legirung unter Wärmeentwickelung und Entzündung des Steinöls (die entweichenden Gase schützen die Legirung vor Oxydation) erfolgt; der Tiegel wird dann mit trockenem warmem Sande gefüllt langsam erkalten gelassen. Die krystallinische Legirung wird unter Zusatz von etwas trockenem Sand in erwärmtem Mörser möglichst rasch fein gepulvert, in kleine Kölbchen gebracht und in diesen mit Jodäthyl vollständig durchfeuchtet; die Kölbchen werden sofort mit einer Kühlröhre verbunden, da alsbald heftige Einwirkung und Ueberdestilliren von Jodäthyl eintritt, welches zurückgegossen wird, so lange noch Einwirkung stattfindet. Durch Zusatz einiger Tropfen Weingeist erkennt man, ob noch unzersetzte Legirung vorhanden ist, und befördert dadurch auch die Einwirkung des Jodäthyls. Der Ueberschufs des letzteren wird dann im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand aus den Kölbchen in einen

(1) J. pr. Chem. LXXXI, 287; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 135; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 147. — (2) Jahresber. f. 1853, 484. Vgl. auch Buckton's Untersuchungen im Jahresber. f. 1859, 409.

Bleiäthyle.

trockenen Cylinder entleert und mit Aether geschüttelt, welcher das Methplumbäthyl leicht auflöst; aus der ätherischen Lösung destillirt man nach Zusatz von etwas Wasser den Aether ab, wo das Methplumbäthyl sich als dünnflüssiges gelbliches Oel unter dem Wasser abscheidet. Es verflüchtigt sich in geringer Menge mit den Aetherdämpfen; für sich ist es nicht unzersetzt destillirbar. Sein spec. Gew. ist 1,471 bei 10°. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist, leichtlöslich in Aether. Bei Einwirkung des Lichtes, auch bei längerem Kochen mit Wasser, zersetzt es sich unter Abscheidung von metallischem Blei. Bei langsamem Verdunsten der ätherischen Lösung unter Luftzutritt bildet sich das kohlens. Salz in Form eines weißen krystallinischen Pulvers, welches in Wasser unlöslich, in heißem Aether löslich und aus dieser Lösung krystallisirbar ist; es löst sich unter Kohlensäureentwickelung in heißem, mit Schwefelsäure versetztem Weingeist und aus dieser Lösung krystallisirt das schwefels. Salz $Pb_2(C_4H_5)_3O, SO_3$ in denen des Quarzes ähnlichen Krystallen. Das salpeters. Salz bildet sich unter Ausscheidung von metallischem Silber bei Zusatz weingeistiger Lösung von salpeters. Silber zu einer ätherischen Lösung von Methplumbäthyl; wird die das salpeters. Salz enthaltende Lösung mit weingeistiger Kalilösung geschüttelt und Wasser und Aether zugesetzt, so erhält man eine ätherische Lösung von Methplumbäthyloxydhydrat, und bei dem Neutralisiren der letzteren mit verdünnter Salzsäure scheidet sich die Chlorverbindung $Pb_2(C_4H_5)_3Cl$ in seideglänzenden langen Nadeln ab. Bei der Einwirkung von Chlorwasser auf Methplumbäthyl oder die Chlorverbindung desselben scheidet sich Chlorblei ab. Die Jodverbindung ist sehr unbeständig, kann aber doch mit Vortheil zur Darstellung des Oxydhydrats benutzt werden; man setzt der Lösung des Methplumbäthyls in Aetherweingeist allmälig Jod zu, bis die Färbung des letzteren nicht mehr völlig zum Verschwinden kommt (hierbei scheidet sich schon etwas Jodblei aus),

Bleiäthyle. schüttelt die Flüssigkeit sofort mit frisch gefälltem Silberoxyd und erhält so eine Lösung von Methplumbäthyloxydhydrat; letzteres scheidet sich nach Zusatz von Wasser und Abdestilliren des Aethers und Weingeists als eine in Wasser wenig lösliche fast farblose dickliche Flüssigkeit ab, welche bei gewöhnlicher Temperatur sich in geringer Menge verflüchtigt (an einem darüber gehaltenen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab zeigen sich weifse Nebel), schwach aber heftig zum Niesen reizend riecht, stark alkalisch reagirt, Fette verseift, Ammoniak aus den Salzen desselben austreibt, Eisen-, Kupfer- und Silberoxyd aus den Salzen derselben fällt, Thonerde und Zinkoxyd, wenn im Ueberschusse zugesetzt, auflöst. Bei dem Einleiten von Kohlensäure in die Lösung der Base entsteht das kohlens. Salz, welches sich auch bei Zusatz von kohlens. Ammoniak zu dieser Lösung ausscheidet (bei überschüssigem kohlens. Ammoniak entsteht ein lösliches Doppelsalz). — Durch Sättigen des Oxydhydrats oder des kohlens. Salzes mit Säuren wurden folgende Salze dargestellt (für die Feststellung der Formeln wurde meistens nur der Bleigehalt bestimmt). Das phosphors. Salz $Pb_2(C_4H_5)_3O$, 2 HO, PO_5 bildet sternförmig gruppirte Krystalle, die in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich sind, trocken mit rauchender Salpetersäure übergossen sich unter lebhafter Feuererscheinung oxydiren. Das ameisens., das essigs., das butters. und das benzoës. Salz bilden nadelförmige Krystalle, die in Wasser, Weingeist und Aether löslich sind; das saure weins. Salz, bei 100° getrocknet $Pb_2(C_4H_5)_3O$, HO, $C_8H_4O_{10}$, bildet schuppig-blätterige, das neutrale oxals. Salz, über Schwefelsäure getrocknet $2 Pb_2(C_4H_5)_3O$, C_4O_6 + 2 HO, ähnliche Kryställchen. Bei Zusatz von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zu einer Lösung von Methplumbäthyloxyd oder eines Salzes desselben entsteht ein weifser, in Wasser, Weingeist und Aether fast unlöslicher, sich rasch unter Abscheidung von Schwefelblei schwärzender Niederschlag. Durch längeres Erhitzen von

Bleiäthyle.

Cyankalium mit weingeistiger Lösung von Chlor-Methplumbäthyl in zugeschmolzener Röhre im Wasserbad, Versetzen der resultirenden blutrothen Flüssigkeit mit Wasser und Umkrystallisiren des sich ausscheidenden weifsen Niederschlags aus Aether wurde das Cyan-Methplumbäthyl in prismatischen Krystallen erhalten, die in einem Röhrchen erhitzt schmelzen und sich mit Feuererscheinung unter Abscheidung von metallischem Blei und Entwickelung entzündlicher Dämpfe zersetzen. Die Schwefelcyanverbindung bildet sich beim Erhitzen der weingeistigen Lösung der Chlorverbindung mit frisch gefälltem Schwefelcyansilber in zugeschmolzener Röhre auf 100°; sie löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether und krystallisirt aus letzterer Lösung in ähnlicher Form wie das Schwefelcyankalium. Die Chlorverbindung bildet mit Quecksilberchlorid ein aus der Mischung der heifsen weingeistigen Lösungen in weifsen perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirendes Doppelsalz $Pb_2(C_4H_5)_3Cl$, 2 HgCl, mit Platinchlorid in gleicher Weise kupferrothe, in Wasser wenig, in Aether und in Weingeist leichter lösliche Krystalle $Pb_2(C_4H_5)_3Cl$, $PtCl_2$.

Bleiamyle.

In entsprechender Weise, wie das Methplumbäthyl, hat Klippel auch ein als *Methplumbamyl* bezeichnetes Bleiamyl dargestellt. Wird aus der Flüssigkeit, welche durch Behandeln des Products von der Einwirkung des Jodamyls auf Bleinatrium mit Aether erhalten wurde, der Aether nach Zusatz von etwas Weingeist abdestillirt und dem Rückstand dann viel Wasser zugesetzt, so scheidet sich das Methplumbamyl als ölartige gelbliche, in der Kälte geruchlose und nicht flüchtige, in der Wärme dem Methplumbäthyl ähnlich riechende und auch die Schleimhäute heftig reizende Flüssigkeit ab, welche angezündet unter Abscheidung von Bleioxyd verbrennt, mit rauchender Salpetersäure unter Feuererscheinung verpufft. Durch Zusatz von Jod zu jener ätherischen Flüssigkeit, bis die Färbung desselben nicht mehr verschwindet, und Verdunsten-

Bleiamyle. lassen des Filtrats wird die Jodverbindung $Pb_2(C_{10}H_{11})_3J$ in weifsen Nadeln erhalten; dieselbe zersetzt sich weniger leicht als die Jodverbindung des Methplumbäthyls, schmilzt bei 100° ohne Zersetzung und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; sie ist unlöslich in Wasser; mit Quecksilberjodid bildet sie ein in goldgelben Blättchen krystallisirendes, in Wasser unlösliches, in Weingeist und in Aether schwierig lösliches Doppelsalz $Pb_2(C_{10}H_{11})_3J$, $2HgJ$. Wird eine weingeistige Lösung der Jodverbindung mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt und das Filtrat nach dem Eindunsten mit Wasser versetzt, so scheidet sich Methplumbamyloxyd als schwach gelbliche zähe Masse aus, die in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether löslich ist (die weingeistige Lösung reagirt schwach alkalisch, fällt Kupfer- oder Silberoxyd nicht aus den Salzen derselben, wohl aber Eisenoxyd). Das Oxyd giebt mit Salzsäure die in weifsen Nadeln $Pb_2(C_{10}H_{11})_3Cl$ krystallisirende Chlorverbindung, mit verdünnter Schwefelsäure das nur als zähe unkrystallisirbare Masse erhaltene schwefels. Salz.

Zinkmethyl. Für die Reindarstellung von Zinkmethyl bot der Umstand ein Hindernifs, dafs der zur Erzielung vollständiger Einwirkung des Zinks auf Jodmethyl zuzusetzende Aether sich später von dem Zinkmethyl nicht durch fractionirte Destillation trennen läfst (1). Wanklyn (2) benutzt zur Darstellung nahezu reinen Zinkmethyls aus ätherischer Lösung desselben den Umstand, dafs solche Lösung statt reinen Aethers zur Unterstützung der Einwirkung des Zinks auf Jodmethyl genommen werden kann; er stellt durch Erhitzen von Zink mit Jodmethyl und Aether eine ätherische Lösung von Zinkmethyl dar, destillirt diese ab und schmilzt sie mit Jodmethyl und Zink wieder in eine

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 414 f. — (2) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 124; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 590; Ann. ch. phys. [3] LX, 236; Rép. chim. pure II, 402.

Zinkmethyl.

Glasröhre ein, destillirt die durch Erhitzen gebildete Lösung von mehr Zinkmethyl in Aether wiederum ab, und verfährt in dieser Weise so oft, bis die Menge des Aethers gegen die des Zinkmethyls unerheblich geworden ist. Das Erhitzen geschah stets im Wasserbad; zur Verhütung der Explosion der Glasröhren, welche das zu Erhitzende enthielten, wurden dieselben während einer und derselben Operation mehrmals geöffnet und die entwickelten Gase austreten gelassen. Das so erhaltene, zuletzt noch einmal über Zink rectificirte Zinkmethyl entwickelte bei der Einwirkung von Wasser nahezu so viel Methylwasserstoff, als der Gleichung $ZnC_2H_3 + HO = ZnO + C_2H_4$ entspricht. Es bildet mit Jodzink eine schöne krystallinische Verbindung, welche wahrscheinlich gleiche Aequivalente beider Substanzen enthält; sein Dampf scheint nicht giftig zu sein (was Frankland angegeben hatte); die Dampfdichte wurde bei 100° (der Siedepunkt liegt zwischen 50 und 60°) = 3,291 gefunden, während sie sich für die Formel ZnC_2H_3 und eine Condensation auf 2 Vol. zu 3,299 berechnet; der Dampf erträgt 200° ohne Zersetzung, aber bei etwa 270° findet Ausscheidung von Zink und Freiwerden von Kohlenwasserstoffgasen statt (1). Wanklyn hebt noch hervor, daſs weder die Raumerfüllung des Zinks noch überhaupt die eines Metalls in den dampfförmigen Verbindungen mit Alkoholradicalen der der äquivalenten Menge Wasserstoff entspricht (C_2H_3Zn = 2 Vol.; C_2H_3H = 4 Vol.), und daſs, wenn man die Formeln jener Verbindungen einer Condensation auf 4 Vol. entsprechend schreibt und mit den Formeln anderer organischer Verbindungen vergleicht, jene Metalle (2) nicht als Wasser-

(1) Nach Buckton in der S. 371 angef. Abhandl. soll sich das Zinkmethyl in hoher Temperatur nicht unter Freiwerden von Gasen sondern unter Ausscheidung von Kohlenwasserstoffen, welche erst bei höheren Temperaturen sieden, zersetzen. — (2) Wurtz' Bemerkungen, daſs diese Metalle als mehratomige zu betrachten seien, Zink z. B. mit

stoff, sondern als Sauerstoff in anderen Verbindungen ersetzend erscheinen ($\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}Zn_2$ als $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$ entsprechend).

Zinkäthyl.

Frankland und Duppa (1) haben die Einwirkung des Zinkäthyls auf das dreibasisch-bors. Aethyl $C_{12}H_{15}BO_6 = 3\,C_4H_5O, BO_3$ untersucht. Wird überschüssiges Zinkäthyl mit diesem Borsäureäther zusammengebracht, so steigt die Temperatur der Mischung während etwa $^1/_2$ Stunde; bei nachheriger Destillation geht viel Flüssigkeit zwischen 94 und 130° über (bei letzterer Temperatur wird zur Vermeidung secundärer Producte die Destillation zweckmäfsig unterbrochen; der Destillationsrückstand erstarrt zu grofsen Krystallen, einer Verbindung von Zinkäthyl und Zinkalkoholat $C_4H_5ZnO_2$); durch wiederholte Rectification des Destillats wird zwischen 95 und 97° siedendes *Boräthyl* $B(C_4H_5)_3$ erhalten (die Bildung erklärt sich nach der Gleichung : $C_{12}H_{15}BO_6 + 3\,ZnC_4H_5 = BC_{12}H_{15} + 3\,C_4H_5ZnO_2$). Es ist eine farblose leichtbewegliche Flüssigkeit, stechend riechend, in Dampfform heftig auf die Schleimhäute und Augen einwirkend, von 0,6961 spec. Gew. bei 23°; die Dampfdichte wurde = 3,4006 gefunden und berechnet sich für eine Condensation auf 4 Vol. zu 3,3824. Es ist unlöslich in Wasser und wird durch dasselbe nicht leicht zersetzt; Jod wirkt kaum auf es ein; nach der Mischung mit concentrirter Salpetersäure erfolgt erst nach einigen Minuten heftige Einwirkung und Abscheidung von Borsäure. Boräthyldampf erzeugt an der Luft einen schwachen bläulichweifsen Rauch. Die Flüssigkeit entzündet sich an der Luft von selbst und brennt mit grüner rufsender Flamme; mit reinem Sauerstoffgas zusammengebracht bewirkt sie Explosion; bei all-

dem Atomgewicht 65,2 und Quecksilber mit dem Atomgewicht 200 als zweiatomig, vgl. in Ann. ch. phys. [3] LX, 239; Rép. chim. pure II, 404. — (1) Lond. R. Soc. Proc. X, 568; Ann. Ch. Pharm. CXV, 319; Chem. Centr. 1860, 994; Ann. ch. phys. [3] LX, 374; Rép. chim. pure III, 8.

Zinkäthyl.

mäliger Oxydation durch langsamen Zutritt von atmosphärischer Luft und dann von Sauerstoffgas wird sie unter Aufnahme von 4 O zu $BC_{12}H_{15}O_4$ (nach Frankland's Auffassung $B\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\end{cases}$). Dieses Oxydationsproduct ist eine farblose Flüssigkeit, die bei höherer Temperatur als das Boräthyl siedet, unter gewöhnlichem Luftdruck sich nicht unzersetzt destilliren läfst, aber in einem Strome von trockener Kohlensäure verdampft und durch Destillation im leeren Raume sich rein erhalten läfst. In Wasser löst sich diese Substanz sogleich, unter Zersetzung gemäfs der Gleichung $BC_{12}H_{15}O_4 + 4HO = BC_4H_7O_4 + 2C_4H_6O_2$. Die Verbindung $BC_4H_7O_4$ (nach Frankland's Auffassung $B\begin{cases}C_4H_5\\HO_2\\HO_2\end{cases}$) ist ein weifser krystallinischer Körper, bei gelindem Erhitzen in einem Kohlensäurestrom zu Krystallblättern sublimirend, von angenehmem ätherartigem Geruch und intensiv süfsem Geschmack; sie verdampft bei gewöhnlicher Temperatur langsam, unter theilweiser Zersetzung und Hinterlassung von etwas Borsäure; sie röthet Lackmuspapier; sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; bei gelindem Erhitzen schmilzt sie leicht und bei höherer Temperatur siedet sie unter theilweiser Zersetzung.

Jodmethyl.

Buckeisen und Wanklyn (1) haben, in der Hoffnung reines Methyl zu erhalten, Natrium auf eine Mischung von Jodmethyl und Aethyläther in geschlossener Röhre bei 100° einwirken lassen. Reines Methyl wurde indessen hierbei nicht frei, sondern das sich bildende Gas bestand hauptsächlich aus Sumpfgas, welchem eine kleine Menge eines Kohlenwasserstoffs C_nH_n (die Identität desselben mit Aethylen liefs sich nicht in bestimmterer Weise darthun)

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVI, 329; Chem. Soc. Qu. J. XIII, 140; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 592; Chem. Centr. 1861, 127.

und noch ein anderer Kohlenwasserstoff (vielleicht Methyl) beigemischt war.

Jodoform. Saint-Èvre (1) hatte angegeben, bei der Einwirkung von Cyangas auf Jodoform in alkoholischer Lösung bilde sich eine violette krystallinische Substanz C_2HJ_2Cy und eine grünlich-goldgelbe, noch weniger Jod enthaltende. — H. v. Gilm (2) fand bezüglich dieser Einwirkung, daſs sie in der Kälte und in der Wärme in gleicher Weise, im letzteren Falle nur rascher, verläuft. Wird in alkoholische Jodoformlösung, die im Wasserbade erwärmt wird und wo das Verdampfende wieder zurückflieſsen kann, Cyangas geleitet, so färbt sich die Flüssigkeit rothbraun und nach noch längerem Einleiten erstarrt sie beim Erkalten krystallinisch zu einer höchst unangenehm riechenden silberweiſsen Masse, die allmälig gelbbräunlich wird; bei dem Lösen derselben in Alkohol bleibt etwas braune flockige Substanz ungelöst und aus der Lösung krystallisiren goldgelbe sechsseitige Tafeln. Nach Gilm ist die silberweiſse wie die goldgelbe Substanz nur Jodoform mit einer geringen Menge eines cyan- oder paracyanartigen Körpers, welcher beim Auflösen in Schwefelkohlenstoff in braunen Flocken zurückbleibt; die silberweiſse Substanz ergab bei gröſserem Gehalt an diesem braunen Körper 1,05 pC. Stickstoff und 92 bis 94,5 pC. Jod, die goldgelbe bei geringerem Gehalt an brauner Substanz 0,22 pC. Stickstoff und 96,2 bis 96,6 pC. Jod.

Zur Prüfung der Vermuthung, durch Einwirkung von trockenem Jod auf Jodoform könne entsprechend der Gleichung $C_2HJ_3 + 2J = C_2J_4 + HJ$ der Jodkohlenstoff C_2J_4 entstehen, erhitzte A. W. Hofmann (3) eine

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 681. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXV, 46; im Ausz. Rép. chim. pure III, 11. — (3) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 65; Ann. Ch. Pharm. CXV, 267; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 601; J. pr. Chem. LXXXII, 249; Chem. Centr. 1860, 1006; Ann. ch. phys. [3] LXI, 224; Rép. chim. pure III, 99.

Jodoform.

Mischung beider Substanzen nach den entsprechenden Verhältnissen in zugeschmolzener Röhre auf 140 bis 150°; es bildete sich aber hierbei nicht jener Jodkohlenstoff, sondern das von Butlerow (1) durch Einwirkung von Jod oder Jodoform auf Natriumalkoholat $C_4H_5NaO_2$ erhaltene Jodmethylen $C_2H_2J_2$. Letztere Substanz entsteht sogar, und zwar mindestens in eben so reichlicher Menge als nach Butlerow's Verfahren unter Anwendung von Jodoform und Natriumalkoholat, bei mehrstündigem Erhitzen von Jodoform für sich in zugeschmolzenen Röhren auf 150°, und läfst sich durch nachherige Destillation des Inhalts der Röhren mit Wasser gewinnen (gleichzeitig bilden sich nicht genauer untersuchte braune Nebenproducte).

Butlerow (2) seinerseits hat genauer die Säuren untersucht, welche sich bei der Einwirkung von Jodoform auf Natriumalkoholat bilden. Wird zu dem Producte dieser Einwirkung Wasser gesetzt, so scheidet sich Jodmethylen ölförmig ab und in der wässerigen Lösung sind Jodnatrium und die Natronsalze der gebildeten organischen Säuren enthalten. Letztere gehen bei der Destillation der mit Weinsäure versetzten Lösung über und werden durch Neutralisiren des Destillats mit kohlens. Natron und vorsichtige Zersetzung des Abdampfrückstandes mit Schwefelsäure als ölige Schichte erhalten. Durch fractionirte Destillation liefs sich dieses Gemische von Säuren zerlegen zu Acrylsäure (bei 100 bis 105° übergehend; die Identität wurde durch die Untersuchung des Silbersalzes nachgewiesen) und eine bei 195 bis 198° übergehende, vorläufig als *Valerolactinsäure* bezeichnete Säure $C_{10}H_{10}O_6$ (3). Diese

(1) Jahresber. f. 1858, 419 f. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXIV, 204; Bull. soc. chim., séance du 10 Février 1860; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 700; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 532; J. pharm. [3] XXXIX, 76. — (3) Butlerow fand später (Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 325; Bull. soc. chim. 1861, 9), wie im folgenden Jahresbericht zu besprechen, diese Säure identisch mit Wurtz' Aethylmilchsäure (S. 272 f.).

Jodoform. ist eine farblose etwas dickliche Flüssigkeit von rein saurem Geschmack und eigenthümlichem, an verdünnte Essigsäure und die Blätter von Pelargonium zonale erinnerndem Geruch; sie löst sich leicht in Wasser (schwefels. Natron und Chlorcalcium scheiden sie ölförmig ab), Alkohol und Aether; in einer Mischung von Kochsalz und Schnee wird sie nur dickflüssiger; bei der Destillation zersetzt sie sich theilweise unter Bräunung und Hinterlassung eines geringen kohligen Rückstandes. Sie treibt die Kohlensäure aus den Salzen derselben aus. Ihre Salze sind meist leichtlöslich in Wasser; das Natron-, das Baryt- und das Bleisalz sind nicht, das Kupferoxydsalz schwer krystallisirbar; das Kalksalz bildet sternförmig gruppirte prismatische Krystalle, die bei 160 bis 170° unter Wasserverlust zu einer gummiartigen Masse werden; das Silbersalz wird aus dem Natronsalz durch salpeters. Silber als weifser käsiger, in kaltem Wasser wenig, in kochendem ziemlich leicht löslicher Niederschlag und aus letzterer Lösung in kleinen weifsen büschelförmig vereinigten Nadeln, $C_{10}H_9AgO_6$, erhalten. Die Untersuchung der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf das Kalksalz führte nicht zu sicheren Resultaten. Die Bildung der Valerolactinsäure erfolgt nach Butlerow möglicher Weise durch directe Vereinigung von Acrylsäure und Alkohol : $C_6H_4O_4 + C_4H_6O_2 = C_{10}H_{10}O_6$.

Chloroform. Lepage (1) veröffentlichte Bemerkungen über die verschiedenen Verfahren, einen Alkoholgehalt in Chloroform nachzuweisen; das empfindlichste ist nach ihm das von Roussin (2) angegebene.

Williamson und Kay (3) hatten früher durch Einwirkung von Natriumalkoholat $C_4H_5NaO_2$ auf Chloroform eine bei 145° siedende Flüssigkeit $C_{14}H_{16}O_6$ erhalten;

(1) J. pharm. [3] XXXVIII, 93. — (2) Jahresber. f. 1858, 393. — (3) Jahresber. f. 1854, 550.

Chloroform.

Wurtz (1) hatte die Vermuthung ausgesprochen, diese Substanz könne der Triäthyl-Aether eines dreiatomigen, dem Glycerin homologen Alkohols, $\left.\begin{matrix}C_2H\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6$, sein. Sawitsch (2) fand, daſs diese Substanz sich leichter darstellen läſst durch Einwirkung von Natrium auf eine kalt gehaltene Mischung von Chloroform mit überschüssigem Alkohol; in dem Maſse, als das Natrium sich auflöst, scheidet sich Chlornatrium ab; durch fractionirte Destillationen der Flüssigkeit isolirt man zuletzt die Verbindung $C_{14}H_{16}O_6$. Der Versuch, aus der letzteren durch 12stündiges Erhitzen mit krystallisirbarer Essigsäure in geschlossener Röhre auf 100° den dreiatomigen Alkohol $\left.\begin{matrix}C_2H\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ (entsprechend der Gleichung : $\left.\begin{matrix}C_2H\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6 + 3\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 + 3\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$) zu erhalten, gelang nicht; es bildeten sich ameisens. und essigs. Aethyl. Auch der Versuch, aus der als $\left.\begin{matrix}C_2H\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6$ betrachteten Verbindung eine dreifach-essigs. Aetherart $\left.\begin{matrix}C_2H\\(C_4H_3O_2)_3\end{matrix}\right\}O_6$, durch 13- bis 26stündiges Erhitzen von 1 At. jener Verbindung mit 3 At. wasserfreier Essigsäure in geschlossener Röhre auf 100° (entsprechend der Gleichung : $\left.\begin{matrix}C_2H\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6 + 3\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H\\(C_4H_3O_2)_3\end{matrix}\right\}O_6 + 3\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$), darzustellen, hatte nicht das gewünschte Resultat; es bildeten sich auch hier ameisens. und essigs. Aethyl.

Chlorkohlenstoff C_2Cl_4.

Zur raschen Darstellung von Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 empfiehlt A. W. Hofmann (3), Fünffach-Chlorantimon

(1) Compt. rend. XLIII, 478; Ann. Ch. Pharm. C, 119. — (2) Bull. soc. chim., séance du 27 Avril 1860. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXV, 264; Chem. Soc. Qu. J. XIII, 62; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 599; J. pr. Chem. LXXXII, 252; Chem. Centr. 1860, 987; Ann. ch.

Chlorkohlenstoff C_2Cl_4.

auf Schwefelkohlenstoff einwirken zu lassen (1). Nach der Mischung beider Flüssigkeiten erfolgt bald lebhafte Reaction; die Mischung erhält sich kurze Zeit im Sieden und setzt dann beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von Dreifach-Chlorantimon, gemengt mit Schwefelkrystallen, ab; die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit ist vorzugsweise Chlorkohlenstoff, welchem Schwefelkohlenstoff und (als secundäres Product der Einwirkung von ausgeschiedenem Schwefel auf Fünffach-Chlorantimon) Chlorschwefel beigemischt sein können (der Vorgang ist: $C_2S_4 + 2 SbCl_5 = C_2Cl_4 + 2 SbCl_3 + 4 S$). Bei dem Arbeiten mit etwas gröfseren Mengen (einigen Unzen) mufs der Kolben, in welchem die Flüssigkeiten aufeinander einwirken, mit einem verticalen Kühlapparat zur Vermeidung von Verlust versehen sein. Bei Anwendung von 1 Th. Schwefelkohlenstoff auf 8 Th. Fünffach-Chlorantimon ist die Zersetzung ziemlich vollständig; ergiebiger ist das Resultat, wenn man das Fünffach-Chlorantimon mit einem beträchtlichen Ueberschufs von Schwefelkohlenstoff mischt, und die in einer Retorte siedende Flüssigkeit mit einem Strome trockenen Chlorgases behandelt (so lassen sich grofse Mengen Schwefelkohlenstoff mittelst einer mäfsigen Quantität Chlorantimon zu Chlorkohlenstoff umwandeln), das Product destillirt, und das unter 100° Uebergehende (2) zur Beseitigung von Dreifach-Chlorantimon, Chlorschwefel und unzersetztem Schwefelkohlenstoff eine Zeit lang mit siedender Kalilauge behandelt. Der so erhaltene Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 zeigt den Siedepunkt 77° und alle Eigenschaften und die Zusammensetzung der reinen Verbindung (3).

phys. [3] LXI, 222; J. pharm. [3] XXXVIII, 467; Rép. chim. pure III, 53. — (1) Fünffach-Chlorphosphor zeigt nach Hofmann in verschlossenen Röhren bei 100° eben so wenig Einwirkung auf Schwefelkohlenstoff, wie bei gewöhnlicher Temperatur; erst bei stärkerer Hitze findet Umsetzung statt. — (2) Aus dem höher siedenden Product läfst sich erheblich viel reines Dreifach-Chlorantimon gewinnen. — (3) Hofmann bemerkt noch, dafs das Fünffach-Chlorantimon vielfach zur Ver-

Alkohol.

Gegen Pouillet's Ausspruch (1), dafs das spec. Gew. der Mischungen von Alkohol und Wasser sicher aus den früheren Untersuchungen, namentlich Gilpin's und Gay-Lussac's, bekannt sei, glaubte E. H. v. Baumhauer (2) auf Grund seiner Versuche behaupten zu können, dafs jene früheren Bestimmungen sich beträchtlich von der Wahrheit entfernen. Er selbst fand das spec. Gew. von zwei verschiedenen Proben Alkohol, welcher durch Destillation über wasserfreies kohlens. Kali und wiederholte Rectification über Aetzkalk entwässert war, bei 15°, gegen das des Wassers von 15° als Einheit, = 0,7946 und 0,7947, nahe übereinstimmend mit dem von Pouillet gefundenen Resultat; aber eine von ihm gegebene Tabelle der spec. Gewichte der Mischungen, welche x Volumprocente Alkohol enthalten, zeigte erhebliche Differenzen von den durch Pouillet aus den früheren Bestimmungen abgeleiteten Zahlen. Wie Pouillet (3) in einem Berichte über die später ausführlich veröffentlichte Untersuchung Baumhauer's mittheilt, hat Dieser selbst als Ursache jener Differenzen erkannt, dafs er die für Mischungen aus x Vol.

mittlung der Wirkung freien Chlors dienen kann. Erhitzt man in einer mit umgekehrt stehendem Kühlrohr versehenen Retorte eine geringe Menge Fünffach-Chlorantimon zum Sieden und leitet nun durch den Tubulus gleichzeitig in raschem Strome trockenes Aethylengas und trockenes Chlorgas ein, so verbinden sich beide Gase sofort zu Chloräthylen, welches durch fractionirte Destillation des Productes und Rectification des unter 100° Uebergehenden leicht rein erhalten werden kann (die rückständig bleibende Mischung von Dreifach- und Fünffach-Chlorantimon kann für eine neue Operation verwendet werden). Zur Darstellung grofser Mengen Fünffach-Chlorantimon leitet Hofmann trockenes Chlorgas durch eine mehrfach tubulirte Vorlage in eine etwas geneigt in die letztere eingepafste, mit grob gepulvertem Antimon gefüllte lange Glasröhre, aus welcher das Chlorantimon in die Vorlage fliefst. — (1) Jahresber. f. 1859, 439. — (2) Compt. rend. L, 591; Ann. Ch. Pharm. CXVI, 253; Pogg. Ann. CX, 659; Dingl. pol. J. CLVIII, 39; Chem. Centr. 1860, 484; Phil. Mag. [4] XX, 552. — (3) Compt. rend. LI, 1002; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXVII, 391; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 78.

Alkohol.

Alkohol und 100 — x Volum Wasser von ihm gefundenen Zahlen mit den von Pouillet für Mischungen, die in 100 Vol. x Vol. Alkohol enthalten, abgeleiteten verglichen hatte. Wird auf die bei der Mischung von Alkohol und Wasser eintretende Volumänderung Rücksicht genommen, so zeigen Baumhauer's Resultate und die der früheren Forscher, auf gleiche Umstände reducirt, befriedigendste Uebereinstimmung. In folgender Tabelle sind für wässerigen Weingeist, welcher in 100 Gewichtstheilen P Gewichtstheile wasserfreien Alkohol enthält, einmal die von Baumhauer erhaltenen Resultate : die spec. Gewichte der Flüssigkeiten für 15°, bezogen auf Wasser vom Maximum der Dichtigkeit als Einheit, angegeben, dann in den folgenden Columnen die spec. Gewichte nach Baumhauer, Gay-Lussac und Gilpin für 15°, bezogen auf Wasser von 15° als Einheit :

P	Baumhauer; bei 15°, gegen Wasser von 4°	Spec. Gew. bei 15° gegen Wasser von 15° als Einheit		
		Baumhauer	Gay-Lussac	Gilpin
100	0,7941	0,7948	0,7947	„
95	0,8089	0,8096	0,8093	„
90	0,8225	0,8232	0,8232	0,8232
85	0,8357	0,8364	0,8363	0,8362
80	0,8484	0,8491	0,8488	0,8487
75	0,8602	0,8610	0,8610	0,8608
70	0,8720	0,8728	0,8729	0,8727
65	0,8838	0,8846	0,8847	0,8845
60	0,8954	0,8962	0,8963	0,8962
55	0,9068	0,9076	0,9077	0,9075
50	0,9179	0,9187	0,9188	0,9187
45	0,9288	0,9296	0,9296	0,9295
40	0,9387	0,9395	0,9398	0,9397
35	0,9482	0,9490	0,9493	0,9492
30	0,9569	0,9577	0,9578	0,9578
25	0,9642	0,9650	0,9652	0,9653
20	0,9706	0,9715	„	0,9721
15	0,9766	0,9775	„	0,9776
10	0,9830	0,9839	„	0,9840
5	0,9903	0,9912	„	0,9913

Alkohol.

Nach d'Almeida und Deherain (1) wirkt ein durch eine Mischung von gewöhnlichem Alkohol (3 Vol.) und Salpetersäure (1 Vol.) geleiteter electrischer Strom direct zersetzend nur auf die Säure, aber mannichfaltige secundäre Producte bilden sich; nur am negativen Pole entwickelt sich Gas; es bilden sich Aldehyd, essigs. und vielleicht auch ameisens. Aethyl, Ammoniak und s. g. zusammengesetzte Ammoniake.

Berthelot (2) fand, dafs sich in alkoholischen Lösungen von Baryt nach mehrjährigem Stehen in schlecht verschlossenen Flaschen gebildet hatten : Aldehydharz, Oxalsäure in erheblicher Menge, und eine wahrscheinlich mit Acrylsäure identische flüchtige Säure.

Jodäthyl.

Berthelot (3) hat zur Vervollständigung seiner früheren Versuche (4), Kohlenwasserstoffe C_nH_n mit Wasserstoffsäuren zu Aetherarten zu vereinigen, das Verfahren mitgetheilt, wie Jodäthyl aus Aethylen und Jodwasserstoffsäure zusammengesetzt werden kann. Man bringt in einen langhalsigen Kolben von 1 Liter Inhalt eine Glasröhre, in welche etwa 20 CC. wässerige Jodwasserstoffsäure eingeschmolzen sind, verengt dann den Hals des Ballons, füllt letzteren mit trockenem Aethylengas, schmilzt ihn zu, zerbricht durch vorsichtiges Schütteln die eingeschlossene Glasröhre, und erhitzt den Kolben während 50 Stunden auf 100°. Die Vereinigung ist dann vollendet; man neutralisirt die überschüssige Säure mittelst wässerigen Alkali's und scheidet so das Jodäthyl ab, dessen Menge unter den oben angegebenen Umständen etwa 4 Grm. beträgt.

(1) Compt. rend. LI, 214; J. pr. Chem. LXXXI, 191; Chem. Centr. 1860, 848. — (2) Instit. 1860, 421; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] LXI, 460; im Ausz. hieraus Ann. Ch. Pharm. Suppl. I, 144; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 318. — (3) Compt. rend. L, 612; Instit. 1860, 98; Ann. ch. phys. [3] LXI, 456; Rép. chim. pure II, 174; Ann. Ch. Pharm. CXV, 114; J. pr. Chem. LXXX, 151; Chem. Centr. 1860, 448; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 297. — (4) Jahresber. f. 1856, 423; f. 1857, 425.

Jodäthyl.

Verfahren zur Darstellung des Jodäthyls haben Lautemann und A. W. Hofmann beschrieben. — Nach Lautemann (1) verfährt man am Besten in der Art, dafs man in einer geräumigen tubulirten Retorte 500 Grm. Jod mit der gleichen Gewichtsmenge wasserfreien oder 95procentigen Alkohols übergiefst, die Retorte in kaltes Wasser eintaucht, durch den Tubulus (zuerst sehr allmälig in kleinen Stücken, bis die Wärmeentwickelung nicht mehr beträchtlich ist) 50 Grm. Phosphor (zuvor in Alkohol abgewaschen) einträgt, dann sofort unter guter Abkühlung über freiem Feuer destillirt, bis das Uebergehende nicht mehr durch Wasser getrübt wird, das ganze Destillat nun zuerst mit alkalihaltigem, dann mit reinem Wasser schüttelt, das ausgeschiedene Jodäthyl mittelst Chlorcalcium trocknet und es rectificirt; so wurden von 500 Grm. Jod 562 bis 574 Grm. Jodäthyl (91 bis 93 pC. der theoretischen Menge) erhalten. — Hofmann (2) empfiehlt, um die selbst bei vorsichtigem Eintragen des Phosphors zu dem Gemische von Alkohol und Jod (welches letztere bei dem gewöhnlichen Verfahren niemals vollständig in dem Alkohol gelöst ist) manchmal eintretenden explosionsartigen Einwirkungen zu vermeiden, folgendes Verfahren : Der Phosphor wird in einer tubulirten, mit gutem Kühlapparat verbundenen Retorte mit etwa $^1/_4$ des anzuwendenden Alkohols übergossen; in den Tubulus ist eine mit Hahn und Ausflufsröhre versehene Glaskugel befestigt, in welche man den Rest des Alkohols, vorher mit Jod gesättigt, bringt; man erhitzt die Retorte im Wasser- oder Sandbad bis zum Schmelzen des Phosphors und läfst dann die Jodlösung allmälig in die Retorte einfliefsen, wo augenblicklich Einwirkung erfolgt und Jodäthyl mit Alkohol überdestillirt;

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 241; Chem. Centr. 1860, 416; Rép. chim. pure II, 175. — (2) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 69; Ann. Ch. Pharm. CXV, 272; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 602; Chem. Centr. 1860, 1019; J. pharm. [3] XXXVIII, 465.

in dem Destillat löst man den Rest des anzuwendenden Jods und läfst diese Lösung wiederum allmälig in die Retorte einfliefsen. Für die Darstellung gröfserer Mengen Jodäthyl ist es vortheilhaft, die ganze Menge des zu verarbeitenden Alkohols gleich im Anfang zu dem Phosphor in die Retorte zu geben, und das Jod in früher bereitetem Jodäthyl gelöst allmälig zufliefsen zu lassen. Gute Verhältnisse sind : 1000 Grm. Jod, 700 Alkohol von 0,84 spec. Gew., 50 Phosphor; die Ausbeute beträgt 96 bis 98 pC. der theoretischen Menge. — Jodmethyl und Jodamyl lassen sich zweckmäfsig in entsprechender Weise darstellen; für ersteres wurden die Verhältnisse : 1000 Grm. Jod, 500 Methylalkohol (die unter 74° übergehende Fraction) und 60 Phosphor geeignet gefunden, und meistens 94 bis 95 pC. von der theoretischen Menge erhalten.

Jodäthyl.

Löwig (1) hat die Resultate mitgetheilt, welche er gemeinsam mit M. Scholz bei der Untersuchung der Einwirkung von Natriumamalgam (2) auf eine Mischung von Jodäthyl und Schwefelkohlenstoff (3) erhalten hat. Bringt

(1) J. pr. Chem. LXXIX, 441; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 761; Rép. chim. pure II, 331. — (2) Das zu den Versuchen dienende Natriumamalgam war dargestellt durch Zusatz von so viel Natrium zu Quecksilber, dafs nach dem Erkalten vollständiges Erstarren eintrat, Abpressen des überschüssigen Quecksilbers, Schmelzen des Amalgams und langsames Erstarrenlassen; so erhält man schöne oft zolllange Prismen, die in wohl verschlossenen Gefäfsen lange ohne sichtbare Oxydation aufbewahrt werden können und sich leicht pulvern lassen; dieses Amalgam kann durch Zusatz von mehr Quecksilber in einen mehr oder weniger flüssigen Zustand übergeführt werden. — (3) Jodäthyl für sich wird bei dem Schütteln mit fein zerriebenem Natriumamalgam schon in der Kälte unter beträchtlicher Wärmeentwickelung (die durch äufsere Abkühlung zu mäfsigen ist) zu reinem Aethylgas und Jodnatrium (es entsteht kein Jodquecksilber) zersetzt. — Löwig hat auch (J. pr. Chem. LXXIX, 448; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 762; Rép. chim. pure II, 332) die Resultate mitgetheilt, welche M. Hermann bei der Untersuchung der Einwirkung des Natriumamalgams auf den Schwefelkohlenstoff allein erhalten hat. Schüttelt man halbflüssiges Amalgam mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff, so beginnt bald unter starker Wärme-

Jodäthyl. man fast festes und vertheiltes Amalgam in einem trockenen Kolben mit so viel von einem Gemische aus 1 Th. Schwefelkohlenstoff und 2 Th. Jodäthyl zusammen, dafs es davon ganz bedeckt ist, verschliefst das Gefäfs (um späteres zeitweises Oeffnen und Austretenlassen von Dämpfen zu vermeiden, zweckmäfsig mit einem Kork, in den eine Kühlröhre eingesetzt ist) und schüttelt, so beginnt bald Einwirkung unter gelber Färbung, starker Wärmeentwickelung (wefshalb zeitweise mit kaltem Wasser zu kühlen) und Verflüssigung des Amalgams; ist kein Natrium mehr unverbunden vorhanden, so läfst man das Quecksilber abfliefsen, schüttelt die übrige Masse mit Aether, welcher Jodnatrium, Schwefelnatrium und wenig Schwefelkohlenstoff-Schwefelnatrium ungelöst läfst, versetzt die ätherische Lösung mit etwas Wasser und destillirt auf dem Wasserbade Aether, Jodäthyl und Schwefelkohlenstoff vollständig

entwickelung aber ohne Freiwerden eines permanenten Gases Einwirkung; wird nach Beendigung derselben das Product mit Alkohol geschüttelt, so erhält man eine fast schwarze undurchsichtige Lösung, die bei einigem Stehen in wohlverschlossenen Gefäfsen Schwefelquecksilber Hg_2S und hiervon abfiltrirt allmälig noch metallisches Quecksilber ausscheidet; wird dann der Alkohol und unzersetzt gebliebener Schwefelkohlenstoff abdestillirt, so bleibt eine fast schwarze amorphe, in Wasser und Weingeist mit tief brauner Farbe lösliche Masse zurück, welche bei 100° getrocknet die Zusammensetzung NaS_3C_8 ergab und deren wässerige Lösung mit salpeters. Silber einen hellbraunen, mit Bleisalzen einen fast schwarzen Niederschlag von entsprechender Zusammensetzung, mit Kupfersalzen braune Fällung gab. Bei mehrwöchentlichem Stehen der alkoholischen Lösung in verschlossenem Gefäfse schied sich eine schwarze, in Wasser mit tief-indigblauer Farbe lösliche Masse NaS_2C_8 aus, während das im Alkohol gelöst Bleibende die Zusammensetzung NaS_5C_{10} ergab (entsprechende Zusammensetzung zeigten die aus letzterer Verbindung und Silber- oder Kupfersalzen resultirenden Niederschläge). Bei dem Eintragen der Natriumverbindungen in sehr verdünnte Salzsäure unter stetem Umrühren scheinen sich ohne Schwefelwasserstoffentwickelung (die bei Anwendung concentrirterer Säure statt hat) entsprechende Wasserstoffverbindungen als gelatinöse schwarze Niederschläge zu bilden.

ab. Nach dem Erkalten des Rückstandes sammelt sich unter dem Wasser ein gelbes, durchdringend nach Knoblauch und Asa foetida riechendes Oel, aus welchem durch fractionirte Destillation eine kleine Menge Mercaptan und als hauptsächlichster Bestandtheil eine bei 188° siedende Flüssigkeit erhalten wird. Diese Flüssigkeit erleidet bei dem Sieden theilweise Zersetzung, läfst sich aber mit Wasser, wenn auch nur sehr langsam, unverändert überdestilliren; sie ist schwefelgelb, klar, dünnflüssig, das Licht stark brechend, von 1,012 spec. Gew. bei 15°, von unangenehmem und lange anhaftendem Geruch und süfslichem Geschmack; sie ist unlöslich in Wasser, nach allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, wird durch rauchende Salpetersäure, Chlor, Brom und unterchlorigs. Kalk mit Heftigkeit, nicht durch Natrium, Kali, Schwefelkalium oder Schwefelammonium zersetzt, wirkt auf Quecksilberoxyd nicht ein; die alkoholische Lösung dieser Flüssigkeit giebt mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung einen weifsen Niederschlag, dessen Zusammensetzung $= 6 HgCl + C_6H_5S_3$ gefunden wurde, wonach Löwig jene gelbe Flüssigkeit selbst als *Dreifach-Schwefelallyl* betrachtet.

Jodäthyl.

Nach C. E. Groves (1) bildet sich bei 6- bis 7stündigem Erhitzen von Chloräthyl mit dem 3fachen Volum starker alkoholischer Ammoniakflüssigkeit in zugeschmolzener Röhre auf 100° vorzugsweise salzs. Aethylamin nebst kleinen Mengen von salzs. Diäthylamin und Teträthylammoniumchlorid.

Chloräthyl.

A. Naquet (2) fand, dafs selbst bei mehrmonatlichem

Cyanäthyl.

(1) Chem. News I, 170; Chem. Centr. 1860, 352; ausführlich Chem. Soc. Qu. J. XIII, 331; im Ausz. hieraus Rép. chim. pure III, 234, wo daran erinnert wird, dafs nach Kekulé's Mittheilung (Lehrb. d. organ. Chem. 455) Stas bereits die Bildung von salzs. Aethylamin bei längerem Stehen einer ätherischen Lösung von Chloräthyl und Ammoniak beobachtet hatte. — (2) Bull. soc. chim., séance du 13 Mars 1860.

Cyanäthyl. Erhitzen von Cyanäthyl mit alkoholischer Lösung von salpeters. Silber in zugeschmolzener Röhre auf 100° das Cyanäthyl unverändert bleibt (es hatte sich metallisches Silber ausgeschieden); unter denselben Umständen gab Cyanäthyl mit alkoholischer Lösung von Palladiumbromür eine Ausscheidung, welche Spuren von Palladiumcyanür enthielt.

R. Otto (1) untersuchte die Einwirkung des Chlors auf Cyanäthyl. Trockenes Chlorgas wurde im zerstreuten Licht zu Cyanäthyl geleitet, wo sich viel Chlorwasserstoffgas bildete. Nach beendeter, zuletzt durch gelindes Erwärmen unterstützter Einwirkung schied die dickflüssiger gewordene, dem Chlorcyan ähnlich zu Thränen reizende Flüssigkeit in einer Kältemischung eine krystallinische Substanz *A* aus; die davon getrennte Flüssigkeit gab bei der Destillation ein Destillat *B* und einen braunen, beim Erkalten krystallisirenden Rückstand *C*. Die Substanz *A* wurde durch Auspressen, Umkrystallisiren aus Alkohol und Sublimiren gereinigt; das Sublimat, Nadeln und büschelförmig vereinigte Schuppen zeigend, ergab eine der Formel $C_{18}H_{16}Cl_5N_3O_6$ entsprechende Zusammensetzung; diese Substanz löst sich in Wasser und in Alkohol, noch leichter in Aether, schmilzt bei 110°,5, erstarrt bei 86° strahlig-krystallinisch; die wässerige Lösung reagirt neutral, wird durch salpeters. Silber nicht gefällt; bei dem Kochen mit Kali wird Ammoniak entwickelt und Chlorkalium gebildet. Die Flüssigkeit *B* siedete nach wiederholter Rectification bei 104 bis 107° (geringe Zersetzung tritt dabei ein), ergab die Zusammensetzung $C_6H_3Cl_2N$, die Dampfdichte 4,26 (sie berechnet sich zu 4,29), das spec. Gew. 1,431 bei 15°; Otto betrachtet diese farblose, eigenthümlich riechende, in Wasser unlösliche, mit Alkohol und mit Aether nach jedem Verhältnisse mischbare Flüssigkeit als

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVI, 195; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 139.

Dichlorcyanäthyl; dieselbe zersetzt sich beim Aufbewahren in schlecht verschlossenen Gefäfsen unter reichlicher Salzsäurebildung, bei dem Erhitzen mit Kali oder Baryt unter Entwickelung von Ammoniak, Bildung von Chlorkalium oder Chlorbaryum und eines Salzes einer nicht flüchtigen Säure. Dieselbe Zusammensetzung, wie die als Dichlorcyanäthyl betrachtete Flüssigkeit, haben auch die aus dem Rückstande *C* durch Umkrystallisiren aus Alkohol darstellbaren weifsen Krystalle; diese sind bald Schuppen, bald grofse Tafeln oder Säulen, farb- und geruchlos, schmelzen bei 74°,5, sublimiren schwierig unter theilweiser Zersetzung, sind unlöslich in Wasser, lösen sich bei 26° in dem 7,17fachen Gewicht wasserfreien Alkohols, in dem 0,77fachen an Aether, verhalten sich gegen Alkalien u. a. dem flüssigen Dichlorcyanäthyl ähnlich.

Salpetrigs. Aethyl.

Feldhaus (1) hat Mittheilungen gemacht über die s. g. Naphta nitri, die Darstellung und Eigenschaften des reinen Salpeteräthers und den Spirit. nitri dulcis, für welchen letzteren er als einzige rationelle Darstellung die Mischung von salpetrigs. Aethyl (8 Th.), essigs. Aethyl (2 Th.) und Alkohol (90 Th.) empfiehlt.

Zersetzung zusammengesetzter Aetherarten durch wasserfreie Basen.

Berthelot und Fleurieu (2) haben die Einwirkung wasserfreier starker Basen auf zusammengesetzte Aetherarten untersucht. Werden 4 Grm. benzoës. Aethyl und 6 Grm. Baryt in eine Glasröhre eingeschmolzen 5 Stunden lang auf 150 bis 180° erhitzt, so erfolgt, ohne dafs ein Gas sich entwickelt, vollständige Zersetzung des ersteren (3); der Inhalt der Röhre läfst dann bei 100° Nichts sich verflüchtigen und giebt an wasserfreien Aether Nichts ab, aber bei Zusatz von Wasser und raschem Erhitzen geht

(1) Arch. Pharm. [2] CII, 278. — (2) Compt. rend. LI, 1020; Rép. chim. pure III, 46; Ann. Ch. Pharm. Suppl. I, 271; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 55; Chem. Centr. 1861, 230. — (3) Steigt die Temperatur über 200 bis 250°, so tritt Zersetzung der Benzoësäure unter Entstehung von kohlens. Salz, Benzol, freiem Wasserstoff u. a. ein.

Zersetzung zusammengesetzter Aetherarten durch wasserfreie Basen.

sofort Alkohol über und die Lösung enthält benzoës. Baryt. Stearins. Aethyl wird durch Baryt (30stündiges Erhitzen bis gegen 200° war nöthig) und essigs. Aethyl durch Kalk (langes Erhitzen auf 250° war erforderlich) ebenso zersetzt; das Einwirkungsproduct enthält Nichts Flüchtiges, giebt aber nach Zusatz von Wasser Alkohol und stearins. Baryt oder essigs. Kalk. Dafs das aus der Säure der Aetherart und der angewendeten Base sich zusammensetzende Salz in dem Einwirkungsproduct schon vor dem Zusatz von Wasser vorhanden ist, ergab sich aus Versuchen, wo essigs. Aethyl mit Kalk und wasserfreiem Alkohol erhitzt wurde; bei dem Erkalten der noch verschlossenen Röhre krystallisirte dann an ihren Wandungen essigs. Kalk, der sich in dem zugesetzten Alkohol gelöst hatte, aus. Aehnliche Zersetzungsresultate ergaben bei Einwirkung wasserfreier Basen, doch unter gleichzeitiger Entstehung secundärer Zersetzungsproducte, ameisens. und oxals. Aethyl. Nach Berthelot und Fleurieu geht allgemein die Spaltung zusammengesetzter Aetherarten durch wasserfreie starke Basen ebenso wie die durch wasserhaltige vor sich, nur dafs im ersteren Falle an der Stelle des Alkohols eine, die angewendete Base an der Stelle der Elemente des Wassers in dem Alkohol enthaltende Verbindung entsteht, welche auf Zusatz von Wasser Alkohol giebt.

Salpeters. Aethyl.

C. Lea (1) hat einige Versuche beschrieben, die bezüglich der Bildung von Aethylamin aus salpeters. Aethyl (2) angestellt wurden. Bei dem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 100° zeigte salpeters. Aethyl auf Quecksilberchlorid-Ammoniak NH_3HgCl bei 100° keine Einwirkung, während in siedender gesättigter Chlorcalciumlösung Explosion der Röhre eintrat, und auch auf Chlorzink-Ammoniak NH_3ZnCl schien es bei 100° nicht einzuwirken. Bei dem Erhitzen mit carbamins. Ammoniak auf 100° trat Lösung des Salzes

(1) Sill. Am. J. [2] XXX, 401. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 449.

ein und bei dem Abkühlen schieden sich strahlige Krystalle aus; es hatte sich etwas Aethylamin gebildet.

Salpeters. Aethyl.

G. Nadler (1) versuchte, ob sich durch Destillation von äthylschwefels. mit salpeters. Salzen salpeters. Aethyl erhalten lasse. Bei der Destillation von äthylschwefels. Kali und salpeters. Kali in wässeriger Lösung entstand kein Aether. Bei der Destillation eines Gemenges gleicher Aeq. der getrockneten Salze ging (unter Entwickelung rother Dämpfe im Anfang und dann wieder bei Beendigung der Operation) eine grünlichgelbe schwere ölige Flüssigkeit über, welche nach dem Waschen mit Wasser, Rectification über kohlens. Magnesia und Trocknen mit Chlorcalcium gröſstentheils bei 87° überdestillirte. Das unterhalb 80° Uebergehende war gelb gefärbt, an Aldehyd erinnernd riechend; das über 80° Uebergegangene gab, nochmals mit kohlens. Magnesia und Chlorcalcium behandelt und wiederholt rectificirt, eine farblose neutrale, nicht mit Wasser mischbare, gewürzhaft riechende und süſs schmeckende, zwischen 84 und 86° siedende Flüssigkeit von 1,0451 spec. Gew. bei 19° und der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}N_2O_{14}$, welche für Präparate von verschiedenen Darstellungen gefunden wurde. Nadler betrachtet diese als *Acetoäthylnitrat* benannte Flüssigkeit als eine aus 2 At. salpeters. Aethyl und 1 At. Aldehyd gepaarte Verbindung, welches letztere hier durch Austreten von NO_4H aus salpeters. Aethyl entstehe. Das Acetoäthylnitrat brennt angezündet mit blaſs-grünlichgelb gesäumter Flamme; etwas stark über den Siedepunkt erhitzt zersetzt es sich mit heftiger Explosion; wird es mit Wasser oder Weingeist gemischt unter Zusatz von salpeters. Silber und etwas Ammoniak gekocht, so wird langsam Silber in Flocken reducirt; bei dem Erhitzen der mit etwas Kalilauge ver-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVI, 173; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 126; J. pr. Chem. LXXXIII, 123.

setzten Mischung mit verdünntem Weingeist in zugeschmolzener Röhre auf 100° tritt Zersetzung unter Bildung von Aldehydharz und salpeters. Kali ein. — Eine entsprechende Amylverbindung wurde durch Destillation gleicher Aeq. amylschwefels. Kali und salpeters. Kali nicht erhalten, sondern hier ging salpetrigs. Amyl in so reichlicher Menge über, dafs Nadler dies Verfahren als das beste empfiehlt, um salpetrigs. Amyl frei von Amylalkohol und in gröfserer Quantität zu erhalten.

Essigs. Aethyl.

W. Engelhardt (1) empfiehlt zur Reinigung des rohen Essigäthers, ihn nach dem Entsäuren mittelst Magnesia mit einem gleichen Gewicht Wasser zu mischen, die Flüssigkeit mit Kochsalz unter Schütteln zu sättigen und nach längerem Stehen die obere Schichte abzunehmen, welche so reiner Essigäther sei, dafs (für pharmaceutische Zwecke) nochmalige Rectification überflüssig wäre.

Oxals. Aethyl.

Nach einer vorläufigen Mittheilung Löwig's (2) wirkt fein zerriebenes Natriumamalgam schon in der Kälte auf oxals. Aethyl ein; ohne erhebliche Färbung (wenn Erhitzung vermieden wird) scheidet sich oxals. Natron aus, nur wenige Blasen von Kohlenoxydgas entwickeln sich und Bildung von kohlens. Aethyl findet nicht statt. Die resultirende feste Masse giebt mit Wasser eine fast farblose Lösung, welcher Aether eine bitter und scharf schmeckende Substanz entzieht, die bei dem Verdunsten des Aethers als eine farblose syrupdicke, nach mehrtägigem Stehen glänzende weifse Krystalle ausscheidende Flüssigkeit zurückbleibt. Die Zusammensetzung dieser Krystalle entspricht dem Aequivalentverhältnifs $C_4H_3O_3$; ihre wässerige Lösung wird durch Barytwasser oder einfach-essigs. Bleioxyd in der Kälte nicht verändert, während bei dem Erwärmen sich weifse Niederschläge bilden, die keine Oxalsäure enthalten.

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 618; J. pharm. [3] XXXIX, 159. — (2) J. pr. Chem. LXXIX, 455; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 762; Rép. chim. pure II, 384.

Amylwasserstoff.

A. Bauer (1) fand dem durch Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol dargestellten Amylen Amylwasserstoff beigemischt, welcher sich von dem Amylen wegen der nahen Uebereinstimmung der Siedepunkte nicht durch fractionirte Destillation trennen läfst, wohl aber nach Ueberführung des Amylens in Bromamylen, durch vorsichtigen Zusatz von Brom zu der sich stark erwärmenden Flüssigkeit bis diese gefärbt bleibt, sich abdestilliren und durch wiederholte Rectification rein erhalten läfst.

Dreifach-gechlortes Chloramyl.

Trockenes Chlorgas wirkt nach Bauer (2) auf Amylwasserstoff heftig ein; das Gas wird absorbirt, es wird viel Wärme frei und Chlorwasserstoff entwickelt sich. Nach beendigter Einwirkung beginnt die dicklich gewordene Flüssigkeit bei 180° zu sieden; der Siedepunkt steigt rasch und hält sich dann längere Zeit zwischen 230 und 240° (oberhalb letzterer Temperatur schwärzt sich die noch rückständige Flüssigkeit). Das zwischen 230 und 240° Uebergegangene ergab die Zusammensetzung des dreifach-gechlorten Chloramyls $C_{10}H_8Cl_4$ (= $C_{10}H_{12}$ + 8 Cl — 4 ClH); es ist eine farblose, eigenthümlich riechende, in Wasser unlösliche und darin untersinkende, in Alkohol und in Aether lösliche, gegen 240° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit; durch alkoholische Kalilösung wird es zu einer von Bauer als dreifach-gechlortes Amylen betrachteten, gegen 200° siedenden Flüssigkeit $C_{10}H_7Cl_3$ umgewandelt, deren Eigenschaften denen des dreifach-gechlorten Chloramyls sehr ähnlich sind.

Cetyl-Verbindungen.

Tüttscheff (3) hat die Einwirkung des Phosphor-

(1) Bull. soc. chim., séance du 9 Mars 1860; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 250; J. pr. Chem. LXXX, 361. — (2) Compt. rend. LI, 572; Rép. chim. pure II, 462; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 747; Chem. Centr. 1861, 80; Phil. Mag. [4] XX, 379; ausführlich Bull. soc. chim., séance du 27 Avril 1860. — (3) Aus Socoloff u. Engelhardt's russischem Journ. f. Chem. III, 44 u. 337 in Rép. chim. pure II, 463; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 59.

Cetyl-Verbindungen.

superchlorids und die der Bernsteinsäure auf Aethal untersucht. — Phosphorsuperchlorid wirkt, wie schon Dumas und Peligot beobachteten, auf Aethal energisch ein; es bilden sich Chlorcetyl und Phosphoroxychlorid, und Chlorwasserstoff entwickelt sich in reichlicher Menge; aufserdem entsteht nach Tüttscheff immer etwas Ceten und im Destillationsrückstand bleibt ein syrupartiger Rückstand von Phosphorsäure, welcher eine kleine Menge einer phosphorhaltigen organischen Säure, vermuthlich Cetylphosphorsäure, beigemischt ist. Das *Chlorcetyl* ist eine klare, schwach gelbliche Flüssigkeit von 0,8412 spec. Gew. bei 12°, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether; es destillirt oberhalb 289° unter theilweiser Zersetzung, wobei es sich bräunt und etwas Chlorwasserstoff entwickelt, aber bei lange fortgesetztem Sieden kann es alles Chlor als Chlorwasserstoff verlieren und zu bei 274° siedendem Ceten umgewandelt werden. Salpetersäure wirkt auf Chlorcetyl nicht ein; durch Schwefelsäure wird es namentlich bei dem Erwärmen allmälig angegriffen, unter Entwickelung von Chlorwasserstoff und Bildung von Cetylschwefelsäure. Ammoniakgas wird durch Chlorcetyl nicht absorbirt. — Erhitzt man 1 At. Bernsteinsäure mit 2 At. Aethal 15 Stunden lang (auf ?°), so entsteht ein homogenes Product, das sich durch Behandlung mit wässerigem kohlens. Natron und wiederholtes Umkrystallisiren aus einer heifsen Mischung von Alkohol und Aether reinigen läfst. Man erhält auf diese Art feine weifse Blättchen, die bei 58° schmelzen und *bernsteins. Cetyl* $C_{72}H_{70}O_8$ sind. Diese Verbindung ist wenig löslich in Alkohol, löslicher in Aether; durch Kali wird sie zu Bernsteinsäure und Aethal zerlegt, durch Schwefelsäure geschwärzt. — Ein ähnlicher Versuch über die Einwirkung der Oxalsäure auf Aethal ergab noch kein positives Resultat. Die Natriumverbindung des Aethals ($C_{32}H_{33}NaO_2$) wird durch Chloroform und auch durch Chloräthylen angegriffen.

Phenol.

Gladstone (1) hat Beobachtungen mitgetheilt, nach welchen sich Mischungen von Phenol und Cresol bei längerem Stehen mit trockenem Chlorcalcium oder Chlorzink dunkler färbten und dann, unter Rücklassung einer schwarzen zähen Substanz, bei niedrigerer Temperatur destillirten, als ursprünglich der Fall war; er glaubt an eine Umwandlung von Cresol zu Phenol bei Einwirkung jener Salze bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Darstellung von Phenol empfiehlt er, gutes käufliches Kreosot einige Tage mit einem Stück Chlorcalcium zusammenstehen und dann das Phenol in einer Kältemischung auskrystallisiren zu lassen.

Derivate der Sulfophenylsäure.

Kolbe (2) machte vorläufige Mittheilung über die Resultate einiger unter seiner Leitung angestellter Versuchte mit der der Sulfophenylsäure entsprechenden Chlorverbindung $C_{12}H_5S_2O_4Cl$ (3) (Sulfophenylchlorür; nach Kolbe (4) Benzylsulfonchlorid). Nach C. Vogt's Versuchen wird diese Chlorverbindung durch Wasserstoff im Entstehungszustand, aus Schwefelsäure durch Zink entwickelt, zu einer mercaptanartigen Flüssigkeit $C_{12}H_6S_2$ (= $C_{12}H_5S$, HS, nach Kolbe Benzylsulfhydrat), die bei der Behandlung mit Phosphorsuperchlorid aufser Phosphorsulfochlorid eine Aetherart $C_{12}H_5Cl$ zu geben scheint. Nach Kalle's Versuchen vereinigt sich die Chlorverbindung $C_{12}H_5S_2O_4Cl$ mit Zinkäthyl zu einem weifsen festen Körper, welcher eine Verbindung von Chlorzink mit einer acetonartigen Substanz $\frac{C_{12}H_5S_2O_4}{C_4H_5}$ zu sein scheint; aus der Lösung dieses Körpers in verdünnten Säuren krystallisirt in grofsen Prismen eine mit deutlich sauren Eigenschaften begabte Substanz $C_{12}H_6S_2O_4$, wohl ent-

(1) Chem. News II, 98; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 61; J. pr. Chem. LXXXII, 514. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXV, 352; Chem. Centr. 1860, 993; Rép. chim. pure III, 68; Phil. Mag. [4] XX, 521. — (3) Jahresber. f. 1852, 433. — (4) Benzyl nennt Kolbe das von ihm in der Benzoësäure angenommene Radical $C_{12}H_5$; in der isomeren Salylsäure (vgl. S. 289) sei wie im Phenol das isomere Radical Phenyl $C_{12}H_5$ enthalten.

standen gemäfs der Gleichung : $C_{16}H_{10}S_2O_4 + 2HO = C_{12}H_6S_2O_4 + C_4H_6O_2$. Wir kommen auf diese Untersuchungen nach der ausführlicheren Veröffentlichung derselben zurück.

Von dem Nitrobenzol sich Ableitendes : Azoxybenzid u. Azobenzid.

Bei früheren Untersuchungen über das Azoxybenzid und das Azobenzid (1) hatte Zinin angegeben, dafs jeder dieser beiden Körper bei der Einwirkung der Salpetersäure zwei Producte liefert : ein in Alkohol schwerlösliches und ein darin verhältnifsmäfsig leichtlösliches. Laurent und Gerhardt beschrieben dann auch als bei Einwirkung der Salpetersäure auf Azobenzid entstehend einen leichtlöslichen Mono- und einen schwerlöslichen Dinitrokörper; aber als bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Azoxybenzid entstehend beschrieben sie nur ein schwerlösliches Product. — Den bei Einwirkung der Salpetersäure auf Azoxybenzid entstehenden leichtlöslichen Körper hat Zinin (2) nun genauer untersucht. Dieser Körper ist schwieriger darzustellen und bildet sich in geringerer Menge (in sehr geringer bei Anwendung rauchender oder ganz starker Salpetersäure) als der schwerlösliche. Zur Darstellung des leichtlöslichen Products übergiefst man 1 Th. Azoxybenzid mit 5 Th. Salpetersäure von 1,45 spec. Gew., wo das Azoxybenzid schmilzt und noch unverändert auf der Säure schwimmt, und erwärmt dann vorsichtig, wo Lösung unter Wärmeentwickelung, so dafs gut abgekühlt werden mufs, eintritt. Nach Beendigung der Einwirkung gesteht die Flüssigkeit zu einem dicken Brei, welcher mit Wasser ausgewaschen und dann 3- bis 4mal mit kleinen zur Lösung des Ganzen bei Weitem nicht hinreichenden Mengen Alkohol ausgekocht wird (auf 1 Th. angewendetes Azoxybenzid sind jedesmal nicht mehr als 4 Th. Alkohol zu nehmen). Beim Abkühlen der von

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 442. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. I, 418; Ann. Ch. Pharm. CXIV, 217; J. pr. Chem. LXXIX, 456; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 147; Rép. chim. pure II, 302.

Von dem Nitrobenzol sich Ableitendes: Azoxybenzid u. Azobenzid.

dem Rückstande abgegossenen heifsen Lösungen scheidet sich zuerst das schwerlösliche Product in haarförmigen Krystallen aus; sobald sich dann glänzende Nadeln des leichtlöslichen Productes zu zeigen beginnen, filtrirt man durch Leinwand; aus dem Filtrat scheidet sich nach dem Abdestilliren eines Theils des Alkohols das leichtlösliche Product in Krystallen (theilweise zuerst ölförmig) aus, und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kleinen Mengen sehr starken Alkohols rein erhalten (aus 100 Th. Azoxybenzid wurden so etwas mehr als 25 Th. an leichtlöslichem und etwa 75 Th. an schwerlöslichem Product erhalten; es ist nicht zweckmäfsig, mit mehr als 1 Unze Azoxybenzid auf einmal zu operiren). Die Krystalle des leichtlöslichen Productes sind in Ansehen und Farbe denen des Azoxybenzids sehr ähnlich; sie schmelzen bei 49°; bei dem Erwärmen in Alkohol schmelzen sie theilweise vor der Auflösung; leichter als in Alkohol lösen sie sich in Aether und in Benzol (die Benzollösung giebt bei freiwilligem Verdunsten neben nadelförmigen Krystallen auch ziemlich grofse sechsseitige, aus rhombischen abzuleitende Tafeln, die Aetherlösung giebt wohlausgebildete rhombische Prismen); sie zersetzen sich bei dem Erhitzen. Die Zusammensetzung dieses bei Einwirkung von Salpetersäure auf Azoxybenzid $C_{24}H_{10}N_2O_2$ entstehenden leichtlöslichen Products ist dieselbe, wie die des schwerlöslichen, des von Laurent und Gerhardt (1) untersuchten Nitro-Azoxybenzids $C_{24}H_9(NO_4)N_2O_2$; Zinin bezeichnet das leichtlösliche Product als *Isonitro-Azoxybenzid*. — Das Nitro-Azoxybenzid wird durch alkoholische Schwefelammoniumlösung zu einer Base umgewandelt, die in Wasser, Alkohol und Benzol leichtlöslich ist, gut krystallisirt und mit Säuren beständige Salze bildet; das Isonitro-Azoxybenzid wird hingegen durch alkoholische Schwefelammoniumlösung zu

(1) Jahresber. f. 1849, 442.

Von dem Nitrobenzol sich Ableitendes: Azoxybenzid u. Azobenzid.

einem in Wasser unlöslichen, mit Säuren keine Verbindungen eingehenden Körper umgewandelt. Beide Körper entstehen durch Reduction unter Ausscheidung von Schwefel, aber verschiedener Mengen des letzteren; 1 Aeq. Nitro-Azoxybenzid läfst bei der Reduction durch alkoholisches Schwefelammonium 6, 1 Aeq. Isonitro-Azoxybenzid 4 Aeq. Schwefel sich ausscheiden. Zur Darstellung des bei der letzteren Reduction entstehenden Körpers wird, wenn das Schwefelammonium nicht mehr auf die kochende alkoholische Lösung des Isonitro-Azoxybenzids einwirkt, die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, bis zum Verflüchtigen des gröfsten Theils des Ammoniaks gekocht, und nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, wo Trübung und nach einiger Zeit Bildung von Krystallen erfolgt; diese werden abfiltrirt und aus 35- bis 40procentigem Alkohol, welcher eine ölartige rothbraune Verunreinigung ungelöst läfst, dann aus starkem Alkohol umkrystallisirt. So erhält man den neuen Körper in glänzenden gelblichen feinen Nadeln oder schmalen Blättern; er hat die Zusammensetzung $C_{24}H_9N_3O_2$ (1), ist leichtlöslich in Alkohol, Aether, Benzol und Naphta, löst sich in Säuren (doch ohne sich damit zu verbinden) leichter als in Wasser, schmilzt bei 85° zu gelber Flüssigkeit (diese erstarrt, wenn über den Schmelzpunkt erhitzt war, erst bei beträchtlich niedrigerer Temperatur), giebt bei stärkerem Erhitzen ein braunes öliges, später zu einer krystallinischen Masse erstarrendes Destillat, aus welchem sich schwach-gelbliche lange, in Alkohol auch leicht lösliche Nadeln erhalten lassen. — Wird 1 Th. Isonitro-Azoxybenzid mit einer heifsen Lösung von 1 Th. Aetzkali in 8 Th. Alkohol übergossen, so schmilzt es augenblicklich und löst sich dann beim

(1) Die Bildung erfolgt entsprechend der Gleichung : $C_{24}H_9(NO_4)N_2O_2 + 4\,HS = C_{24}H_9N_3O_2 + 4\,HO + 4\,S$. Ueber einen eben so zusammengesetzten, bei der Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Nitro-Azoxybenzid entstehenden Körper vgl. Jahresber. f. 1849, 448.

Kochen mit schmutziggrüner Farbe auf; diese Lösung fährt dann von selbst fort zu kochen unter Uebergang der Farbe in Braunroth, Schwächerwerden der alkalischen Reaction und Entwickelung des Geruchs, welcher einem Gemenge von Nitrobenzid mit alkoholischer Kalilösung eigenthümlich ist; bei längerem Kochen scheidet sich ein öl- oder harzartiger Körper aus, aus welchem sich durch Umkrystallisiren ein reines Product noch nicht erhalten liefs, der aber bei der Destillation eine orangefarbene krystallinische, aus der alkoholischen Lösung in dünnen, dem Nitranilin ähnlichen Blättern krystallisirende Substanz, ferner eine ölartige Substanz von nicht basischen Eigenschaften und einen kohligen Rückstand giebt. — Zinin theilt noch bezüglich der Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf das Azobenzid $C_{24}H_{10}N_2$ mit, dafs nicht blofs das Dinitroproduct $C_{24}H_8(NO_4)_2N_2$ (wie Laurent und Gerhardt gefunden), sondern auch das leichtlösliche Mononitroproduct $C_{24}H_9(NO_4)N_2$ bei Behandlung mit reducirenden Substanzen eine organische Base liefert.

Von dem Nitrobenzol sich Ableitendes: Azoxybenzid u. Azobenzid.

Die Krystalle des von Baumert dargestellten nitrophenyloxydphosphors. Kali's $C_{12}H_4(NO_4)O$, 2 KO, PO_5 + HO sind nach vom Rath (1) rhombische Combinationen $\infty \breve{P} 2 . \infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . P . \frac{1}{2} \bar{P} \infty$ mit dem Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,7194 : 1 : 0,5462 ($\infty \breve{P} 2 : \infty \breve{P} 2$ = 110°24′ im makrodiagonalen Hauptschnitt, $\frac{1}{2} \bar{P} \infty : \frac{1}{2} \bar{P} \infty$ daselbst = 138°25′). Der nitrophenyloxydphosphors. Baryt $C_{12}H_4(NO_4)O$, 2 BaO, PO_5 + HO krystallisirt triklinometrisch.

Nitrophenyloxydphosphorsäure.

Die citrongelben nadelförmigen Krystalle des pikrins. Strontians, SrO, $C_{12}H_2(NO_4)_3O$ + 5 HO scheinen nach vom Rath (2) triklinometrische Combinationen zu sein; bezüglich der angestellten Messungen verweisen wir auf die Abhandlung.

Pikrinsäure.

(1) Pogg. Ann. CX, 112. — (2) Daselbst, 114.

Ueber die optischen Eigenschaften des pikrins. Manganoxyduls hat C. Lea (1) Mittheilung gemacht.

Benzyl-Verbindungen.

Wie im vorhergehenden Jahresbericht, S. 330 besprochen wurde, hatte Beilstein gefunden, dafs das bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aldehyd entstehende Chloräthyliden $C_4H_4Cl_2$ mit dem einfach-gechlorten Chloräthyl identisch ist. Beilstein (2) hat, in weiterer Untersuchung ob bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aldehyde Chlorsubstitutionsproducte der Chlorverbindungen von Alkoholradicalen entstehen, zunächst für das bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Benzoylwasserstoff entstehende Chlorbenzol o. Chlorobenzol $C_{14}H_6Cl_2$ (3) nachgewiesen, dafs es identisch ist mit dem einfach-gechlorten Chlorbenzyl o. Dichlortoluol (zweifach-gechlorten Toluol) (4). Das zu Beilstein's Versuchen dienende Toluol wurde aus rohem s. g. Benzol, nach dem Reinigen des letzteren mit Schwefelsäure und Kali, durch oft wiederholte fractionirte Destillation dargestellt, dann mit Chlor in der Kälte (die Einwirkung ist hier dieselbe wie bei dem Kochen) im zerstreuten Tageslicht behandelt, und das Dichlortoluol durch wiederholte fractionirte Destillation isolirt. Das Dichlortoluol wurde so erhalten als eine gegen 202° unter einiger Zersetzung siedende, das Licht stark brechende, farblose Flüssigkeit von 1,256 spec. Gew. bei 13°, welche in der Kälte nur schwach riecht, erwärmt die Augen heftig zu Thränen reizt, in Alkohol und in Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich ist, bei längerer Berührung mit Wasser sauer wird und den Geruch des Benzoylwasserstoffs annimmt. Nach diesen Eigenschaften

(1) Sill. Am. J. [2] XXX, 402; Chem. News II, 314. — (2) Bull. soc. chim., séance du 10 Août 1860; Ann. Ch. Pharm. CXVI, 336; im Ausz. Rép. chim. pure II, 408; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 777. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 711. — (4) Cannizzaro (Jahresber. f. 1855, 621) hatte gefunden, dafs das Chlorbenzyl und das Chlortoluol (einfach-gechlortes Toluol), beide $C_{14}H_7Cl$, identisch sind.

Benzyl-Verbindungen.

wie nach dem Verhalten zu Silber- und Quecksilberoxyd, oxals., salpeters., benzoës. und essigs. Silber, Natriumalkoholat u. a. ist das Dichlortoluol mit dem Chlorbenzol identisch. Bei der Einwirkung alkoholischer Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium auf Dichlortoluol wie auf Chlorbenzol schied sich ein unerträglich riechendes gelbes Oel ab; es kann sich hierbei, aufser dem von Cahours (1) beschriebenen Sulfobenzol $C_{14}H_6S_2$, auch eine in glänzenden Octaëdern krystallisirende, bei 77 bis 78° schmelzende Verbindung $C_{14}H_7ClS_2$ bilden. — Beilstein bespricht noch, dafs, in Anwendung der von Wurtz für die Erklärung der isomeren, einerseits vom Aethylwasserstoff C_4H_5, H und andererseits vom Aethylenwasserstoff C_4H_4, H_2 abzuleitenden Verbindungen formulirten Ansichten (2), auch die Constitution und die Beziehungen der Verbindungen:

$C_{14}H_7$, H Toluol o. Benzylwasserstoff
$C_{14}H_6$[O, O] Bittermandelöl o. Benzoylwasserstoff
$C_{14}H_6$[Cl, Cl] Dichlortoluol o. gechlortes Chlorbenzyl o. Chlorbenzol

dieser Zusammenstellung entsprechend aufzufassen sind und dann die Reactionen des Chlorbenzols einfache Erklärung finden, der s. g. Diäthyl-Benzoläther z. B. das Acetal der Benzoëreihe wird u. s. w. Der Ansicht, dafs das Chlorbenzol die Chlorverbindung eines zweiatomigen Radicales sei (3), entspricht nicht, dafs bei der Zersetzung der s. g. Benzolätherarten durch Alkalien Benzoylwasserstoff, und nicht ein noch unbekanntes Benzolglycol $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, austritt.

Cuminalkohol. Davon sich ableitende Verbindungen.

A. Rossi (4) hat durch Zuleiten von Chlorwasserstoffgas zu Cuminalkohol (Cymenylalkohol) $C_{20}H_{14}O_2$ (5)

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 711. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 337. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 466 ff. — (4) Compt. rend. LI, 570; Rép. chim. pure II, 465; Ann. Ch. Pharm. Suppl. I, 141; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 748; Chem. Centr. 1861, 19. — (5) Jahresber. f. 1854, 586.

Cuminalkohol. Davon sich ableitende Verbindungen.

den Chlorwasserstoffsäureäther desselben (das Chlorcymenyl $C_{20}H_{13}Cl$) dargestellt und die Einwirkung dieses Aethers auf Ammoniak untersucht. Hierbei bilden sich drei Basen: primäres Cuminamin $C_{20}H_{15}N = (C_{20}H_{13})H_2N$ (*A*), secundäres $C_{40}H_{27}N = (C_{20}H_{13})_2HN$ (*B*) und tertiäres $C_{60}H_{39}N = (C_{20}H_{13})_3N$ (*C*). Ein Gemische von Chlorwasserstoffsäure-Cuminäther und concentrirter alkoholischer Ammoniakflüssigkeit wird in geschlossener Röhre im Wasserbade erhitzt, wo die schon in der Kälte beginnende Einwirkung sich innerhalb einiger Stunden vollendet; in der erkaltenden Flüssigkeit scheiden sich neben Chlorammonium ölige Tröpfchen, aus der freien Base *C* bestehend, aus. Die filtrirte alkoholische Flüssigkeit hinterläſst beim Verdampfen ein krystallinisches Gemenge der salzs. Salze von *A* und *B*, welchem der Rest der gebildeten Base *C* als ölige Substanz anhängt. Durch Waschen dieses Salzgemenges und des abfiltrirten Chlorammoniums mit Aether und Verdunstenlassen des Aethers aus dieser Lösung erhält man die Base *C* als ölige, nach einigen Erschütterungen krystallisirende, dann durch Auspressen zwischen Flieſspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigende Substanz. Die Salze *A*, ClH und *B*, ClH lassen sich durch die Leichtlöslichkeit des ersteren Salzes in kaltem Wasser trennen; aus einer Lösung des Salzgemenges in siedendem Wasser krystallisirt beim Erkalten das Salz *B*, ClH in weiſsen Nadeln und bei dem Eindampfen der davon getrennten Flüssigkeit das Salz *A*, ClH in perlmutterglänzenden rhombischen Blättern; die freien Basen lassen sich aus beiden Salzen durch Lösen der letzteren in möglichst wenig Wasser, Zusatz von Ammoniak und Schütteln mit Aether, und Verdunsten der ätherischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. — Die primäre (dem Diäthylanilin isomere) Base $C_{20}H_{15}N$ ist eine farblose ölige, auch in einer Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit, bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig, bei 280° unter theilweiser Zersetzung in's Sieden kommend, fast

Camin-alkohol. Davon sich ableitende Verbindungen.

unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol und in Aether; sie reagirt auf geröthetes Lackmuspapier deutlich alkalisch; sie absorbirt Kohlensäure unter Bildung einer starren Verbindung. Das in perlmutterglänzenden rhombischen Blättern krystallisirende salzs. Salz ist sehr löslich in Wasser und in Alkohol; aus der Mischung siedender wässeriger Lösungen dieses Salzes und von Platinchlorid krystallisirt bei dem Erkalten das in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser und in Alkohol ziemlich lösliche Platindoppelsalz in kleinen orangegelben Blättern. — Die secundäre Base $C_{40}H_{27}N$ ist auch eine farblose ölige, in einer Kältemischung ohne zu erstarren zähe werdende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether lösliche Flüssigkeit, welche über 300° unter Zersetzung zu sieden beginnt. Das in glänzenden Nadeln krystallisirende salzs. Salz ist wenig löslich in kaltem, etwas löslicher in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol; es giebt mit Platinchlorid ein bei der Mischung der siedenden wässerigen Lösungen sich als braune ölartige Substanz ausscheidendes, nach dem Erkalten harzartig aussehendes, in Alkohol lösliches und bei freiwilligem Verdunsten dieser Lösung in sehr kleinen rosenrothen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz. — Die tertiäre Base $C_{60}H_{39}N$ krystallisirt in weißen glänzenden rhombischen (fast rectangulären) Blättern, schmilzt zwischen 81 und 82° zu einem farblosen, nach dem Erkalten erst auf wiederholte Erschütterung krystallisirenden Oel, kann nicht unzersetzt sieden, ist leicht löslich in Aether und in siedendem Alkohol, etwas löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser; sie zeigt keine bemerkbare alkalische Reaction. Das in weißen, kreuzförmig verwachsenen Nadeln krystallisirende salzs. Salz ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; das Platindoppelsalz krystallisirt schwierig und bleibt bei dem Verdunsten der alkoholischen Lösung als eine zähe, beim Trocknen fest werdende Substanz zurück.

Sycoceryl-Verbindungen.

Nach Warren de la Rue und Hugo Müller (1) findet sich in der Ausschwitzung einer australischen, als *Ficus rubiginosa* bezeichneten Pflanze die Essigsäure-Aetherart eines dem Benzylalkohol $C_{14}H_8O_2$ homologen, als *Sycocerylalkohol* bezeichneten Alkohols $C_{36}H_{30}O_2$. Das essigs. Sycoceryl macht etwa 14 pC. des rohen Harzes der genannten Ficusart aus (das Uebrige besteht hauptsächlich aus einem amorphen, als *Sycoretin* benannten Harz; die verschiedenen Bestandtheile des Harzes ließen sich durch ihre ungleiche Löslichkeit in Alkohol von einander trennen); es läßt sich leicht in schönen Krystallen erhalten, von einer es hartnäckig begleitenden Substanz durch Ausziehen mittelst Aether reinigen; seine Zusammensetzung entsprach dann der Formel $C_{40}H_{32}O_4$. Mit einer Lösung von Natrium in Alkohol behandelt spaltet es sich zu Essigsäure und Sycocerylalkohol $C_{36}H_{30}O_2$, welcher dem Caffeïn oder Asbest ähnlich krystallisirt, durch Chlorbenzoyl zu benzoës., durch Chloracetyl zu essigs. Sycoceryl umgewandelt wird (letzteres ist identisch mit dem ursprünglichen krystallisirbaren Bestandtheil des Harzes), mit Salpetersäure eine Säure, welche $C_{36}H_{28}O_4$ zu sein scheint, und mit Chromsäure eine neutrale weiße krystallinische Substanz und einen in großen abgeplatteten Prismen krystallisirenden Körper (anscheinend das Aldehyd des Sycocerylalkohols) giebt.

Naphtyl-Verbindungen.

Guthrie (2) fand Laurent's Angabe bestätigt, daß bei Einwirkung von Untersalpetersäure auf Naphtalin sich Nitronaphtalin $C_{20}H_7NO_4$ bildet. Der Versuch wurde angestellt, sofern Guthrie die Bildung von $C_{20}H_8(NO_4)_2$ für möglich hielt, da sich das Naphtalin mehrfach als ein dem Aethylen oder Amylen analoger Kohlenwasserstoff (3), als ein zweiatomiges Radical, verhalte.

(1) Lond. R. Soc. Proc. X, 298; Phil. Mag. [4] XX, 225; Ann. Ch. Pharm. CXVI, 255; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 743; Rép. chim. pure II, 410. — (2) In der S. 435 angef. Abhandl. — (3) Solche Kohlenwasserstoffe bezeichnet Guthrie allgemein als *Olefine*.

Naphtyl-Verbindungen.

Durch Carius' Untersuchungen (1) über das schwefligs. Aethyl und seine Homologen war es bekannt, dafs diese Aetherarten durch Wasser oder wässeriges Kali zu Alkoholen und schwefliger Säure zersetzt werden; ferner, dafs diese Aetherarten sich nicht allein durch Einwirkung der der schwefligen Säure correspondirenden Chloride ($S_2O_2Cl_2$; $S_4Cl_2 = S_2S_2Cl_2$; S_2Cl_4) auf Alkohole sondern auch aus den sauren Aetherarten (ätherschwefligen Säuren) erhalten lassen, durch Ueberführung der letzteren in die entsprechenden Chlorverbindungen (der äthylschwefligen Säure $C_4H_6S_2O_6$ z. B. in die Chlorverbindung $C_4H_5ClS_2O_4$) und Behandeln derselben mit Alkoholen. Es erschien hiernach als möglich, dafs die den ätherschwefligen Säuren vergleichbare naphtylschweflige Säure (Sulfonaphtalinsäure, $C_{20}H_8S_2O_6$) Ausgangspunkt für die Darstellung des Naphtylalkohols $C_{20}H_8O_2$ sein könne. Versuche, welche Kimberly (2) anstellte, haben zwar dieses Ziel nicht erreicht, doch aber mehrere neue Naphtylverbindungen kennen gelehrt. — *Die der naphtylschwefligen Säure entsprechende Chlorverbindung (Naphtylthionchlorür)* $C_{20}H_7ClS_2O_4$ entsteht bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf bei 100° getrocknetes naphtylschwefligs. Natron ($C_{20}H_7NaS_2O_6 + PCl_5 = C_{20}H_7ClS_2O_4 + NaCl + PO_2Cl_3$); bei dem Zusammenreiben gleicher Aeq. beider Substanzen erwärmt sich die Masse stark, wird flüssig und erstarrt bei Beendigung der Einwirkung; durch Behandlung des Products mit Wasser, bis alles Phosphoroxychlorid und Chlornatrium entfernt sind, und Umkrystallisiren des Ungelösten aus alkoholfreiem Aether wird die neue Chlorverbindung rein erhalten. Sie bildet farblose mikroscopische rhombische Blättchen oder nach dem Schmelzen blätterige zu Kugeln gruppirte Massen, ist geruchlos, schmilzt bei 65°, kann

(1) Jahresber. f. 1859, 86 ff. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXIV, 129; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 177; Chem. Centr. 1860, 561; Rép. chim. pure II, 258.

Naphtyl-Verbindungen.

aber bei Vermeidung von Erschütterung oder Berührung mit einem festen Körper bis zu 55° flüssig bleiben; sie löst sich sehr leicht in Aether (die bei 25° gesättigte Lösung ist syrupartig), Benzol, Schwefelkohlenstoff und Phosphoroxychlorid; sie wird bei der Destillation gröfstentheils zersetzt (die Zersetzung beginnt schon bei etwa 120°). Durch Wasser wird diese Verbindung schwierig (in der Wärme etwas rascher), durch wässerige und namentlich durch alkoholische Kalilösung leicht zu Chlorwasserstoff und naphtylschwefliger Säure zersetzt, durch Alkohol in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch entsprechend der Gleichung $C_{20}H_7ClS_2O_4 + C_4H_6O_2 = ClH + C_{20}H_7(C_4H_5)S_2O_6$ zu Chlorwasserstoff und *naphtylschwefligs. Aethyl* $C_{20}H_7(C_4H_5)S_2O_6$. Zur Darstellung der letzteren Aetherart erwärmt man 1 Aeq. der Chlorverbindung mit nicht mehr als 2 Aeq. Alkohol einige Zeit im Wasserbad, so dafs das Verdampfende verdichtet wird und zurückfliefst (Erwärmen in geschlossenem Gefäfse ist weniger zweckmäfsig, da dann die ganze Menge frei werdenden Chlorwasserstoffs auf Alkohol einwirkt und das hierbei entstehende Wasser einen Theil der Chlorverbindung zersetzt), destillirt den überschüssigen Alkohol im Wasserbad ab und wascht den Rückstand wiederholt mit Wasser; ist die neue Aetherart bräunlich gefärbt, so kann sie durch längeres Zusammenstellen der ätherischen Lösung mit Thierkohle farblos erhalten werden. Das naphtylschwefligs. Aethyl ist frisch dargestellt bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig und erstarrt selbst bei — 8 bis — 10° nicht; es krystallisirt nach mehrtägigem (wenn es über 50° erwärmt gewesen war, erst nach mehrwöchentlichem oder mehrmonatlichem) Stehen zu warzenförmig vereinigten Blättchen; es ist unlöslich in Wasser, nach allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und mit Aether; es wird bei der Destillation zersetzt (dabei entwickelt sich schweflige Säure, verflüchtigt sich Naphtalin in erheblicher Menge und bleibt etwas kohliger Rückstand). Durch Kalihydrat in wässeriger oder

Naphtyl-Verbindungen.

alkoholischer Lösung wird es rasch zu Alkohol und naphtylschwefligs. Kali zersetzt, durch Wasser auch beim Kochen nicht erheblich zersetzt; in alkoholischer Lösung wird es aber durch Zusatz von Wasser ähnlich wie durch Kalihydrat zersetzt, und bei dem Erhitzen mit Wasser allein im zugeschmolzenen Rohre auf etwa 150° erfolgt, ohne Schwärzung oder Bildung weiterer Nebenproducte, Zersetzung zu Alkohol, Naphtalin und Schwefelsäure (zuerst scheint naphtylschweflige Säure zu entstehen, die unter diesen Umständen zu Naphtalin und Schwefelsäure wird); durch Phosphorsuperchlorid wird es leicht zu Chloräthyl, Phosphoroxychlorid und der der naphtylschwefligen Säure entsprechenden Chlorverbindung. — Die letztgenannte Chlorverbindung wird durch Zusammenreiben mit Ammoniakflüssigkeit unter Wärmeentwickelung zu einem gelben, später amorph erstarrenden Oel, dem *Naphtylthionamid* (Amid der naphtylschwefligen Säure), welches nach dem Auswaschen mit Wasser und Krystallisiren aus Alkohol die Zusammensetzung $C_{20}H_7NH_2S_2O_4$ ergab; dieses Amid ist geruchlos, trocken graugelb, mit Ammoniakflüssigkeit befeuchtet hellgelb, an der Luft sich allmälig röthend; es schmilzt in kochendem Wasser ohne Zersetzung, für sich erhitzt bei 90 bis 100° zu zäher Flüssigkeit, die amorph erstarrt, wird bei stärkerem Erhitzen unter Entwickelung stechend riechender Dämpfe verkohlt; es löst sich leicht in Aether und in Alkohol (aus diesen Lösungen krystallisirt es in mikroscopischen Formen, anscheinend quadratischen Combinationen $P \,.\, 0P \,.\, P\infty$, wo $P : P$ an den Seitenkanten etwa $= 110°$), in Ammoniakflüssigkeit (mit gelber Färbung), concentrirter Salzsäure und krystallisirbarer Essigsäure (aus beiden letzteren Lösungen krystallisirt es unverändert); durch wässeriges Kali wird es rasch unter Bildung von Ammoniak und naphtylschwefligs. Kali zersetzt, durch wässeriges salpetrigs. Kali beim Erwärmen unter Entwickelung von Stickgas zu naphtylschwefligs. Salz umgewandelt (ein Theil des Amids wird hierbei zu

27*

Naphtyl-Verbindungen.

einer in Wasser unlöslichen harzigen, beim Erhitzen schwach verpuffenden Substanz). Wird die schwach ammoniakalische alkoholische Lösung dieses Amides mit überschüssigem salpeters. Silber versetzt und aus der klaren Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur das Ammoniak abdunsten gelassen, so scheidet sich eine weiſse krystallinische Silberverbindung $C_{20}H_7NHAgS_2O_4$ ab, welche leicht in Alkohol, Aether und Ammoniak löslich ist und sich im Lichte leicht unter Schwärzung zersetzt. Wird das Amid mit Chlorbenzoyl (nach gleichen Aeq.) gemischt im Schmelzen erhalten, bis sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelt, der Rückstand mit lauem Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man die Benzoylverbindung $C_{20}H_7NH(C_{14}H_5O_2)S_2O_4$ als mikroscopische prismatische Krystalle, die leicht in Alkohol, Aether, Ammoniakflüssigkeit und krystallisirbarer Essigsäure löslich sind, bei 100° ohne Zersetzung schmelzen, stärker erhitzt sich zersetzen, durch Kochen mit wässerigem Kali zu benzoës. und naphtylschwefligs. Kali und Ammoniak zersetzt werden; wird die Lösung derselben in wasserfreiem Alkohol mit Ammoniak und salpeters. Silber versetzt und die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen, so scheidet sich die Verbindung $C_{20}H_7NAg(C_{14}H_5O_2)S_2O_4$ als flockiger amorpher, am Licht sich schwärzender, in Alkohol ziemlich schwer löslicher Niederschlag aus (bei dem Kochen der Lösung tritt Zersetzung ein; die Verbindung kann durch Abscheiden aus ihrer ammoniakalisch-alkoholischen Lösung mittelst wenig überschüssiger Essigsäure und kurzes Erwärmen mit der Flüssigkeit auf 30 bis 40° in mikroscopischen Nadeln krystallisirt erhalten werden).

Carius (1) hat an die Mittheilung dieser, auf seine Veranlassung ausgeführten Versuche Betrachtungen über die

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIV, 140; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 181; Chem. Centr. 1860, 582; Rép. chim. pure II, 256.

Naphtyl-Verbindungen.

Aether der schwefligen Säure im Allgemeinen geknüpft. Er erinnert daran, dafs die äthylschweflige Säure und ihre Homologe einerseits, die phenyl- und naphtylschweflige Säure andererseits bei aller Verschiedenheit ihrer Bildungsweisen viel Analogie zeigen, namentlich die Umwandlung durch Phosphorsuperchlorid zu entsprechenden Chlorverbindungen, welche durch Kalihydrat wieder in die Säuren, durch Ammoniak in Amide, durch Alkohole in neutrale Aetherarten übergeführt werden; dafs aber die letzteren Aetherarten verschiedenes Verhalten zeigen, sofern z. B. das schwefligs. Aethyl mit Kalihydrat schwefligs. Kali (1) und Alkohol, das naphtylschwefligs. Aethyl aber nicht schwefligs. Salz bildet. Die Chlorverbindungen aller ätherschwefligen Säuren zeigen nach Carius als gemeinsame Reaction, mit Phosphorsuperchlorid unter günstigen Umständen sich entsprechend der Gleichung (*A*) : $RClS_2O_4 + PCl_5 = S_2O_4Cl_2 + RCl + PO_2Cl_3$ zu zersetzen, wo R ein Alkoholradical, Aethyl oder Naphtyl o. a., bedeutet; die Aethyl oder Methyl enthaltenden Chlorverbindungen haben noch die gemeinsame Eigenschaft, bei längerem Aufbewahren von selbst Zersetzung gemäfs der Gleichung (*B*) : $RClS_2O_4 = S_2O_4 + RCl$ zu erleiden. So zersetzt sich die der äthylschwefligen Säure entsprechende Chlorverbindung $C_4H_5ClS_2O_4$ (2) mit Phosphorsuperchlorid in zu-

(1) Carius hatte früher (Jahresber. f. 1859, 86 f.) angegeben, dafs das schwefligs. Aethyl und seine Homologen mit einer zur völligen Zersetzung unzureichenden Menge Kalihydrat in wasserfreiem Alkohol neben schwefligs. Kali auch ätherschwefligs. Kali bilde; er hat jetzt gefunden, dafs hierbei kein ätherschwefligs. Kali entsteht, sondern nur schwefligs. Salz nebst freier schwefliger Säure, welche letztere bei Zutritt der Luft ätherschwefels. Salz sich bilden lassen kann. Er fand auch, dafs bei dem Einleiten von reinem schwefligs. Gas in wasserfreien Alkohol, in welchem wasserfreier Baryt suspendirt oder Natriumalkoholat gelöst ist, sich nur schwefligs. Salz bildet; secundär, bei Luftzutritt, kann daraus wieder äthylschwefels. Salz werden. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 434; f. 1859, 88. Für die Darstellung dieser Ver-

Naphtyl-Verbindungen.

geschmolzener Röhre schon bei etwa 120° gemäfs der Gleichung *A*, und erleidet beim Aufbewahren im reinen Zustand in zugeschmolzener Röhre allmälig die durch die Gleichung *B* ausgedrückte Zersetzung, wobei unter Braunfärbung eine sehr kleine Menge kohliger Substanz abgeschieden wird. Ganz analog verhält sich gegen Phosphorsuperchlorid und beim Aufbewahren die der methylschwefligen Säure entsprechende Chlorverbindung $C_2H_3ClS_2O_4$, welche von Carius dargestellt wurde durch wiederholtes Eindampfen des durch Oxydation von Schwefelmethyl mittelst Salpetersäure erhaltenen Productes unter Zusatz von Wasser im Wasserbad, allmäliges Versetzen der (auf diese Art von Salpetersäure befreiten und nur unbedeutende Mengen Schwefelsäure enthaltenden) methylschwefligen Säure mit dem doppelten Gewichte Phosphorsuperchlorid, Erwärmen, Zusatz von noch etwas Phosphorsuperchlorid und Isoliren des bei 150 bis 153° Siedenden durch fractionirte Rectification; diese Chlorverbindung ist frisch dargestellt eine farblose, dem schwefligs. Aethyl ähnlich aber zugleich scharf und zum Niesen reizend riechende Flüssigkeit, die an der Luft schwach raucht, in Wasser untersinkt und sich damit langsam zu Chlorwasserstoff und methylschwefliger Säure zersetzt. Auch die der naphtylschwefligen Säure entsprechende Chlorverbindung $C_{20}H_7ClS_2O_4$ (S. 417) wird durch Phosphorsuperchlorid der Gleichung *A* gemäfs zersetzt; das hierbei entstehende *Chlornaphtyl* $C_{20}H_7Cl$ ist identisch mit dem von Laurent durch Behandeln von Naphtalin mit Chlorgas und Zersetzen der Verbindung $C_{20}H_8Cl_2$ mittelst alkoholischer Kalilösung erhaltenen s. g. Chlornaphtalin (der Siedepunkt wurde = 260° ungefähr, das spec. Gew. = 1,2028 bei 6°,4, die anderen Eigenschaften auch übereinstimmend gefunden).

bindung findet es Carius zweckmäfsig, ganz in entsprechender Weise, wie es oben für die Methylverbindung angegeben ist, zu verfahren.

Anisalkohol u. davon sich Ableitendes.

Cannizzaro, welcher zusammen mit Bertagnini früher (1) durch Behandlung des Anisylwasserstoffs (der anisyligen Säure) mit alkoholischer Kalilösung den Anisalkohol $\overset{\cdot}{C}_{16}H_{10}O_4$ dargestellt hatte, hat die Resultate weiterer Versuche über diesen Körper veröffentlicht.

In einer ersten Mittheilung (2) bespricht er, dafs der Anisalkohol seinem Sauerstoffgehalt nach als zu den zweiatomigen Alkoholen gehörig betrachtet werden könnte, in welchem Falle das Cinnamen (Styrol) $C_{16}H_8$ zu ihm in derselben Beziehung stünde, wie das Aethylen C_4H_4 zum Glycol $C_4H_6O_4$; dafs aber die Existenz zweier von dem Anisalkohol sich ableitender sauerstoffhaltiger Basen der Ansicht günstiger zu sein scheint, nach welcher der Anisalkohol als ein einatomiger, das sauerstoffhaltige Radical $C_{16}H_9O_2$ in sich enthaltender Alkohol betrachtet wird (3). Diese Basen, primäres Anisamin $C_{16}H_{11}NO_2 = (C_{16}H_9O_2)H_2N$ (*A*) und secundäres Anisamin $C_{32}H_{19}NO_4 = (C_{16}H_9O_2)_2HN$, bilden sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorwasserstoffsäure-Anisäther $C_{16}H_9O_2Cl$. Leitet man Chlorwasserstoffgas über reinen Anisalkohol, unter Vermeidung allzustarker Erwärmung, so entstehen zwei Schichten, deren untere wässerige Salzsäure und deren obere jene Aetherart ist. Wird die letztere mit concentrirter alkoholischer Ammoniakflüssigkeit gemischt in verschlossenem Gefäfse 24 Stunden lang stehen gelassen, so scheidet sich ein weifser Niederschlag aus (Chlorammonium nebst einer später zu besprechenden amorphen weifsen Substanz, die unlöslich in Wasser, und selbst in siedendem Alkohol nur

(1) Jahresber. f. 1855, 623. — (2) Compt. rend. L, 1100; Rép. chim. pure II, 265; Ann. Ch. Pharm. CXVII, 238; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 515; Chem. Centr. 1860, 782. — (3) A. Wurtz (Rép. chim. pure II, 67) ist im Gegentheil der Ansicht, dafs die Existenz dieser Basen, welche er ganz den von ihm (Jahresber. f. 1859, 493 f.) durch Einwirkung von Aethylenoxyd auf wässeriges Ammoniak dargestellten vergleichbar findet, dafür spricht, den Anisalkohol als einen zweiatomigen Alkohol zu betrachten.

Anisalkohol u. davon sich Ableitendes.

wenig löslich ist); die davon abfiltrirte Flüssigkeit läfst bei dem Eindampfen die salzs. Salze von *A* und *B* als krystallinischen Rückstand, verunreinigt mit einer öligen Substanz, welche durch Waschen mit Aether entfernt wird. Aus der Lösung dieses Rückstandes in siedendem Wasser krystallisirt beim Erkalten zuerst das salzs. Salz von *B* in perlmutterglänzenden Blättern, und wenn sich nach dem Eindampfen der Flüssigkeit keine Krystalle mehr bei dem Erkalten ausscheiden, filtrirt man und erhält durch Eindampfen des Filtrats das salzs. Salz von *A*, welches durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt und in Form weifser Nadeln erhalten wird. Aus jedem dieser salzs. Salze wird die darin enthaltene Base durch Lösen des Salzes in möglichst wenig kaltem Wasser, Zusatz von Ammoniak, Schütteln mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhalten; beide Basen reagiren kräftig alkalisch, sind löslich in Alkohol und in Aether, auch in Wasser (*A* reichlicher als *B*). Das primäre Anisamin (*A*) krystallisirt in kleinen Nadeln, schmilzt über 100° unter Färbung und anscheinend beginnender Zersetzung; bei dem Erkalten der Mischung der siedenden alkoholischen Lösungen seines salzs. Salzes und von Platinchlorid krystallisirt das Platindoppelsalz $C_{16}H_{11}NO_2$, HCl, $PtCl_2$ in glänzenden goldgelben Blättchen. Das secundäre Anisamin (*B*) erhält man zuerst als ölartige Substanz, die nach mehrtägigem Stehen in weifsen Blättern krystallisirt; es schmilzt zwischen 32 und 33° (war es etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so bleibt es noch bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit flüssig); aus der Mischung heifser wässeriger Lösungen des salzs. Salzes und von Platinchlorid scheidet sich das Platindoppelsalz als schwere ölige Flüssigkeit aus, die allmälig (rascher nach gelindem Erwärmen mit der überstehenden, überschüssiges Platinchlorid enthaltenden Flüssigkeit) zu kleinen gelben Nadeln

Anisalkohol u. davon sich Ableitendes.

$C_{32}H_{19}NO_4$, HCl, $PtCl_2$ + 2HO erstarrt (letztere werden nicht im leeren Raum, wohl aber bei 100° wasserfrei).

In einer zweiten Mittheilung (1) lehrt Cannizzaro eine Säure $C_{18}H_{10}O_6$ kennen, welche aus dem Anisalkohol $C_{16}H_{10}O_4$ in derselben Weise, durch die Zwischenstufen des Chlorwasserstoffsäure- und des Cyanwasserstoffsäure-Aethers hindurch, dargestellt wird, wie die Propionsäure aus dem Aethylalkohol; er hebt hervor, dafs auch hier der Anisalkohol sich wie ein einatomiger Alkohol, mit dem Radical $C_{16}H_9O_2$ (2), verhält. Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Chlorwasserstoffsäure-Anisäther $C_{16}H_9O_2Cl$ mit Cyankalium, bis sich kein Chlorkalium mehr ausscheidet, Abdestilliren des Alkohols aus der filtrirten Flüssigkeit, Zusatz von Wasser zu dem Rückstand, Schütteln mit Aether und Eindampfen der ätherischen Lösung erhält man den Cyanwasserstoffsäure-Anisäther $C_{16}H_9O_2$, C_2N in unreinem Zustand als braunes Oel. Letzteres verschwindet bei anhaltendem Sieden mit concentrirter Aetzkalilösung unter Ammoniakentwickelung allmälig; aus dieser Lösung scheidet Salzsäure die neue Säure ölförmig ab, welche durch Schütteln mit Aether in diesem gelöst wird, bei dem Verdunsten dieser Lösung als gelbliches Oel hinterbleibt und durch Lösen in wässerigem kohlens. Natron und Wiederabscheiden, dann durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Die so erhaltene, der Anissäure homologe Säure $C_{18}H_{10}O_6$ krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern, schmilzt zwischen 85 und 86°, ist leichtlöslich in Alkohol und in Aether, auch

(1) Compt. rend. LI, 606; Rép. chim. pure II, 464; Ann. Ch. Pharm. CXVII, 243; Chem. Centr. 1861, 45. — (2) Cannizzaro erinnert, dafs wohl die dem Anisol (Jahresber. f. 1849, 403; f. 1851, 526) homologe Verbindung $C_{18}H_{10}O_2$ (es wäre dies das Phenetol; vgl. Jahresber. f. 1849, 425) als die Wasserstoffverbindung dieses Radicals zu betrachten sei, und das Nitrophenetidin (Jahresber. f. 1849, 426) als einfach-nitrirtes primäres Anisamin.

in siedendem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Wasser; durch Zersetzung des leichtlöslichen Natronsalzes mit salpeters. Silber wurde das Silbersalz $C_{18}H_9AgO_6$ als ein in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem etwas mehr löslicher Niederschlag erhalten.

Acetylen. Berthelot (1) hat Genaueres über den von ihm untersuchten Kohlenwasserstoff C_4H_2 mitgetheilt, dessen Bildung bei der Zersetzung des Alkohols und des Aethers bei Rothglühhitze er schon früher angegeben hatte (2). Dieser Kohlenwasserstoff, welchen Berthelot als *Acetylen* benennt, bildet sich stets bei dem Durchleiten von Aethylengas, Alkohol-, Aether-, Aldehyd- oder selbst Holzgeistdampt durch eine rothglühende Röhre, auch bei der Einwirkung von Chloroformdampf auf rothglühendes Kupfer; er ist auch in dem Leuchtgas enthalten. Unter welchen Umständen gebildet (Aether liefert es am reichlichsten) ist das Acetylen mit einer grofsen Menge anderer Gase gemischt; zur Reindarstellung leitet man das Gasgemische in ammoniakalische Kupferchlorürlösung, wo es einen Niederschlag (3) hervorbringt, durch dessen Zersetzung mittelst Salzsäure das Acetylen rein erhalten wird. Dieses ist ein farbloses, in Wasser ziemlich lösliches, unangenehm und

(1) Compt. rend. L, 805; Instit. 1860, 148; J. pharm. [3] XXXVII, 425; Rép. chim. pure II, 222; N. Arch. ph. nat. VIII, 69; Ann. Ch. Pharm. CXVI, 116; J. pr. Chem. LXXXI, 65; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 360; Chem. Centr. 1860, 565. — (2) Jahresber. f. 1859, 440. Wie Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 444 erinnert wird, ist dieser Kohlenwasserstoff identisch mit dem früher von E. Davy bei Einwirkung der bei der Kaliumbereitung übergehenden schwarzen Masse auf Wasser erhaltenen Gas (Records of gen. sc. Nov. 1836; Ann. Ch. Pharm. XXIII, 144; J. pharm. [2] XXIII, 143; L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., IV, 509). — (3) Dieser Niederschlag ist identisch mit dem von Quet (Jahresber. f. 1858, 394) bei der Einwirkung des Gases, welches durch electrische Funken aus Alkohol entwickelt wird oder aus Alkohol durch Zersetzung desselben bei Glühhitze entsteht, auf ammoniakalische Kupferchlorürlösung und mit dem von Böttger (Jahresber. f. 1859, 219) bei der Einwirkung von Leuchtgas auf solche Lösung erhaltenen.

Acetylen.

eigenthümlich riechendes, mit sehr heller und rufsender Flamme brennendes Gas (1 Vol. des Gases giebt unter Verzehrung von 2½ Vol. Sauerstoff 2 Vol. Kohlensäure) von 0,92 spec. Gew., dessen Condensation durch Kälte oder Druck nicht gelang; mit Chlorgas gemischt detonirt es, selbst im zerstreuten Lichte, fast augenblicklich unter Ausscheidung von Kohle. Es verhält sich dem Aethylen ähnlich, sofern es sich mit Brom, mit Schwefelsäure, mit den Elementen des Wassers, endlich mit Wasserstoff zu entsprechenden Verbindungen vereinigt. Bezüglich der Bromverbindung $C_4H_2Br_2$, so wie auch der Verbindungen, welche das Acetylen mit Kupferchlorür, salpeters. Silber und salpeters. Quecksilber bildet, hat Berthelot Genaueres noch nicht mitgetheilt (er kündigt an, dafs auch das Aethylen ähnliche Verbindungen mit Silber- und Quecksilbersalzen bilde). *Acetylschwefelsäure* bildet sich bei starkem und sehr lange fortgesetztem Schütteln von Acetylengas mit concentrirter Schwefelsäure; wird nach beendigter Absorption die Flüssigkeit sehr vorsichtig verdünnt und mit kohlens. Baryt gesättigt, und das Filtrat verdunstet, so erhält man den acetylschwefels. Baryt als ein gut krystallisirendes Salz. Wird die saure Flüssigkeit, statt sie mit Baryt zu sättigen, destillirt und das Destillat systematisch rectificirt, so erhält man eine eigenthümliche, von Berthelot als *Acetylalkohol* $C_4H_4O_2$ betrachtete, sich leicht zersetzende, dem Aceton ähnlich aber sehr heftig reizend riechende Flüssigkeit, die etwas flüchtiger ist als Wasser und in 10 bis 15 Th. Wasser löslich ist (sie wird aus dieser Lösung durch kohlens. Kali, nicht aber, wie es scheint, durch Chlorcalcium abgeschieden). — Es gelang Berthelot auch, das Acetylen C_4H_2 in Aethylen überzuführen, und zwar durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf die aus Acetylen und ammoniakalischem Kupferchlorür entstehende Verbindung; läfst man den Wasserstoff in saurer Flüssigkeit sich entwickeln, so findet diese Wirkung nicht statt, aber wenn man Wasserstoff durch

die Einwirkung von Zink auf Ammoniak bei Gegenwart der Acetylkupferverbindung frei werden läfst, so entwickelt sich ein an Aethylen reiches, noch Wasserstoff und Acetylen beigemischt enthaltendes Gas.

Methylenverbindungen.

Butlerow (1) hat die Einwirkung des Ammoniakgases auf Dioxymethylen (2) genauer untersucht. Bei vorsichtigem Ueberleiten von trockenem Ammoniakgas über gepulvertes Dioxymethylen tritt Temperaturerhöhung und Bildung von Wasser ein, und bei gelindem Erhitzen gegen das Ende der Operation wird das Dioxymethylen vollständig zu einem Magma körniger Krystalle; die bei diesem Vorgang sich bildende Base wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten. Sie krystallisirt in farblosen glänzenden Rhomboëdern oder kurzen Prismen, besitzt in der Kälte keinen, erhitzt einen sehr unangenehmen Geruch, sublimirt schon bei 100° langsam zu kleinen stark glänzenden Krystallen (nur kleine Quantitäten lassen sich ohne Zersetzung sublimiren), löst sich leicht in Wasser und in kochendem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol, fast nicht in Aether; sie reagirt deutlich alkalisch; ihre Zusammensetzung ist $C_{12}H_{12}N_4$ und ihre Bildung erklärt sich durch die Gleichung: $3C_4H_4O_4 + 4NH_3 = C_{12}H_{12}N_4 + 6H_2O_2$. Das salzs. Salz dieser Base, $C_{12}H_{12}N_4$, HCl, ist leicht löslich in Wasser (die Lösung riecht bei dem Kochen stark nach Dioxymethylen), wenig löslich in Alkohol, krystallisirt in weifsen langen Nadeln, schmilzt und zersetzt sich vollständig bei dem Erhitzen; seine Lösung giebt mit Platinchlorid einen blafs-orangefarbenen, manchmal Octaëder und Tetraëder zeigenden, in kaltem Wasser unlöslichen, bei dem Kochen mit Wasser sich zersetzenden Niederschlag. Butlerow schlägt für diese Base, welcher er die rationelle

(1) Ann. Ch. Pharm. CXV, 322; Bull. soc. chim., séance du 10 Août 1860; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 1016; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 749; Rép. chim. pure II, 425. — (2) Jahresber. f. 1859, 476 f.

Formel $\left.\begin{matrix}(C_2H_2)_2N\\(C_2H_2)_2N\\(C_2H_2)_2N\end{matrix}\right\}N$ beilegt, die Benennung Hexamethylenamin oder Triazohexamethylenamin vor. Bei dem Erhitzen dieser Base mit Jodäthyl oder Jodmethyl bilden sich jodhaltige krystallinische Producte. — Butlerow fand noch, dafs die beim Erhitzen von zweifach-essigs. Methylglycol mit Wasser in geschlossenen Gefäfsen auf 100° sich neben Essigsäure bildende Substanz (1) Dioxymethylen ist ($2\left.\begin{matrix}C_2H_2\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2H_2O_2 = C_4H_4O_4$ [Dioxymethylen] $+ 4C_4H_4O_4$ [Essigsäure]); ferner, dafs das Dioxymethylen trockenes Chlorwasserstoffgas absorbirt, unter Bildung einer ölförmigen, an der Luft Chlorwasserstoff ausstofsenden, in Wasser untersinkenden und sich darin rasch unter Ausscheidung von Dioxymethylen zersetzenden Verbindung.

Von dem Aethylen sich ableitende Verbindungen.

Zur Darstellung von Bromäthylen $C_4H_4Br_2$ empfiehlt A. W. Hofmann (2), an der Stelle des Durchleitens von Aethylengas durch unter Wasser befindliches Brom, folgendes Verfahren. Auf eine starke, 2 bis 3 Liter fassende Glasflasche pafst man einen Kork mit einer Glasröhre, welche einerseits bis beinahe an den Boden der Flasche reicht, an dem andern Ende durch einen Caoutchoucschlauch mit dem das Aethylen enthaltenden Gasometer verbunden ist. Die Glasflasche wird über Wasser mit Aethylengas gefüllt; rasch werden 100 bis 130 Grm. Brom und etwa dieselbe Menge Wasser eingegossen, und der Kork mit der Glasröhre aufgesetzt, wo bei gelindem Umschütteln die Verbindung rasch vor sich geht und durch Zuleiten von Aethylen aus dem Gasometer unterhalten wird (zur Beurtheilung des Zuströmens des Aethylengases schaltet man zwischen das Gasometer und das Absorptions-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 475. — (2) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 67; Ann. Ch. Pharm. CXV, 269; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 601; Chem. Centr. 1860, 1017.

Von dem Aethylen sich ableitende Verbindungen.

gefäfs eine Waschflasche mit Wasser oder verdünnter Kalilauge ein); läfst die Absorption nach, so setzt man eine neue Menge Brom zu, wo dann die Operation wieder in derselben Weise weiter geführt wird.

A. W. Hofmann (1) beobachtete, dafs in eine Glasröhre eingeschmolzenes einfach-gebromtes Aethylen C_4H_3Br, unter Umständen, wo es sich wochenlang unverändert erhalten hatte, über Nacht zu einer isomeren geruchlosen weifsen porcellanartigen Masse wurde, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich war und beim Erhitzen unter stürmischer Entwickelung von Bromwasserstoffsäure verkohlte. Diese Umwandlung liefs sich nicht nach Belieben bewirken; namentlich ist die Anwesenheit von Wasser nicht von Einflufs auf dieselbe.

Nach Miasnikoff (2) scheidet sich bei längerem Erhitzen von 1 Aeq. einfach-gebromtem Aethylen C_4H_3Br mit 1 Aeq. essigs. Kali und einer zur Lösung dieses Salzes hinreichenden Menge Alkohol in zugeschmolzener Röhre auf 150 bis 170° Bromkalium aus; bei dem Oeffnen der auf 0° abgekühlten Röhre entweicht kein Gas und aus dem Inhalt der Röhre läfst sich eine sehr flüchtige, in Wasser ölförmig untersinkende Flüssigkeit abdestilliren, die eine neue essigs. Verbindung zu sein scheint.

Nach Sawitsch (3) wird die Bromverbindung des gebromten Aethylens, $C_4H_3Br_3$, in alkoholischer Lösung durch Natrium in anderer Weise zersetzt, als das Chloroform C_2HCl_3 (vgl. S. 391); im ersteren Fall entsteht neben Bromnatrium eine ziemlich flüchtige, an der Luft sich von selbst entzündende Flüssigkeit. Wie er später (4) fand,

(1) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 68; Ann. Ch. Pharm. CXV, 271; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 602; J. pr. Chem. LXXXII, 247; Chem. Centr. 1860, 1020; Rép. chim. pure III, 65. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXV, 329; Chem. Centr. 1861, 96; Rép. chim. pure III, 98. — (3) Bull. soc. chim., séance du 27 Avril 1860. — (4) Bull. soc. chim., séance du 26 Octobre 1860; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 744. Ausführlicher Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 1.

entsteht zugleich auch, aus der resultirenden Flüssigkeit durch Zusatz von viel Wasser als schweres Oel fällbar, zweifach-gebromtes Aethylen $C_4H_2Br_2$, das aus der Bromverbindung des gebromten Aethylens, $C_4H_3Br_3$, auch durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung oder durch Erhitzen mit festem Aetzkali bei 100° erhalten werden kann (1). Das zweifach-gebromte Aethylen kann, wie die entsprechende Chlorverbindung, sich zu einer isomeren Substanz umwandeln, wozu die Mitwirkung der Luft nöthig zu sein scheint; die vorher klare Flüssigkeit trübt sich bei auch nur wenige Secunden dauernder Berührung mit der Luft und scheidet eine weiſse Substanz aus, welche mit $C_4H_2Br_2$ isomer ist, bei 14°,5 das spec. Gew. 3,053 hat (2), in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich ist, durch Mineralsäuren bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen zu werden scheint, durch wässeriges Ammoniak in der Kälte langsam, rascher und vollständiger bei 100° unter Bildung von Bromammonium und Ausscheidung kohliger Substanz (3) zersetzt wird (wässeriges Kali wirkt bei 100° ebenso, doch langsamer ein), auf Platinblech erhitzt unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure verkohlt.

Von dem Aethylen sich ableitende Verbindungen.

(1) Sawitsch giebt in der ausführlicheren Mittheilung seiner Resultate Folgendes noch an. Die Einwirkung von festem Aetzkali auf $C_4H_3Br_3$ bei 100° erfolgt so heftig und mit solcher Wärmeentwickelung, daſs die resultirende Flüssigkeit fast momentan überdestillirt; für die Darstellung von $C_4H_2Br_2$ ist es besser, $C_4H_3Br_3$ mit alkoholischer Kalilösung zu behandeln und die vom Bromkalium abdestillirte Flüssigkeit mit viel Wasser zu versetzen. Das zweifach-gebromte Aethylen $C_4H_2Br_2$ lieſs sich indessen nicht ganz rein erhalten; es war immer begleitet von einer Verbindung, deren Dämpfe eigenthümlich riechen, die Augen heftig reizen, an der Luft weiſse Nebel bilden, in ammoniakalischer Kupferoxydullösung einen explosiven röthlichbraunen Niederschlag bilden; über die Bildung von Acetylen (vgl. S. 426) aus Aethylen vgl. die weiteren Untersuchungen von Sawitsch im Jahresber. f. 1861. — (2) Nach späterer Angabe 3,038 bei 10°. — (3) Von Sawitsch anfangs für reine Kohle gehalten, später als stickstoffhaltige kohlige Substanz erkannt.

Von dem Aethylen sich ableitende Verbindungen.

M. Simpson (1) hat *Cyanäthylen* dargestellt durch längeres Erhitzen von 1 At. Bromäthylen und 2 At. Cyankalium, zusammen mit viel Alkohol von 0,840 spec. Gew., im Wasserbad, so dafs das Verdampfende verdichtet wurde und zurückflofs, Abdestilliren des Alkohols aus der vom gebildeten Bromkalium abgegossenen Flüssigkeit, Behandeln des halbflüssigen, vorher bei 100° filtrirten Rückstandes mit einer gesättigten Chlorcalciumlösung, Befreien des aufschwimmenden röthlichen Oeles von etwa noch beigemischtem Bromäthylen durch Waschen mit Aether und längeres Erhitzen auf 140°. Das Cyanäthylen, welches im ganz reinen Zustande darzustellen doch nicht gelang, bildete eine bräunliche halbfeste krystallinische Masse; es schmilzt unterhalb 50°, ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, weniger in Aether; es läfst sich ohne erhebliche Zersetzung ziemlich stark erhitzen, ist jedoch nicht destillirbar. Bei der Behandlung mit Salpetersäure bildet es einen aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirenden Körper. — Beim Erhitzen des Cyanäthylens mit alkoholischer Kalilösung entwickelt sich Ammoniak und bildet sich *Bernsteinsäure* ($C_4H_4Cy_2 + 2(KO, HO) + 4HO = C_8H_4K_2O_8 + 2NH_3$); wenn man die bei der Einwirkung von Bromäthylen auf Cyankalium, so wie eben angegeben wurde, resultirende und von dem gebildeten Bromkalium abgegossene alkoholische Flüssigkeit geradezu mit einigen Stücken Aetzkali versetzt und mehrere Tage im Wasserbade erhitzt, nach beendeter Ammoniakentwickelung den Alkohol abdestillirt, den Rückstand mit überschüssiger Salzsäure behandelt, nach gelindem Erwärmen, bis sich keine sauren Dämpfe mehr entwickeln, die Masse mit wasserfreiem Alkohol digerirt, das Filtrat zur Trockne abdampft und diese Behandlung mit Alkohol mehrmals wiederholt, dann die wässerige Lösung zur Be-

(1) Lond. R. Soc. Proc. X, 574; Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 373; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 14; Ann. ch. phys. [3] LXI, 224; Rép. chim. pure III, 100.

Von dem Aethylen sich ableitende Verbindungen.

seitigung eines kleinen Rückhalts an Chlor mit ganz wenig salpeters. Silber versetzt und das Filtrat nach genauer Neutralisation mit Ammoniak mit salpeters. Silber fällt, so erhält man einen reichlichen Niederschlag von reinem bernsteins. Silber.

Guthrie (1) hat seine Untersuchungen über die Einwirkung von Chlorschwefel auf Aethylen und Amylen (2) fortgesetzt. — Nach früheren Versuchen wirkt Aethylen auf Chlorschwefel S_2Cl bei Temperaturen, die zwischen 0 und 100° liegen, nicht ein (vgl. S. 435); leitet man aber in solchen Chlorschwefel, welcher in einer mit verticaler (das Verdampfende zurückfliefsen lassender) Kühlröhre versehenen geräumigen Retorte siedet, anhaltend einen raschen Strom von reinem trockenem Aethylengas, so bildet sich Chlorwasserstoff und die Flüssigkeit färbt sich etwas dunkler; wird dieselbe nun in einer kleineren Retorte erhitzt (hierbei entweicht noch Chlorwasserstoff; das Uebergehende enthält fast nur unveränderten Chlorschwefel), bis der Siedepunkt auf 180° gestiegen ist, giefst den flüssigen Rückstand von dem beim Erkalten sich ausscheidenden Schwefel ab, digerirt ihn einige Stunden mit Wasser bei 80° und läfst ihn dann einige Tage mit verdünnter Natronlauge zusammenstehen, und reinigt ihn noch durch Lösen in Aether u. s. w., wie es in der früheren Abhandlung angegeben wurde, so erhält man ein Präparat von der Zusammensetzung $C_4H_3S_2Cl_2 (= C_4H_4 + 3 S_2Cl - HCl - 4 S)$. Guthrie betrachtet diese Substanz als $C_4{H_3 \atop Cl}S_2Cl$, *Chloräthylendisulfochlorid;* dieses ist eine klare blafsgelbe Flüssigkeit von 1,599 spec. Gew. bei 11°, schmeckt süfs und stechend, riecht frisch bereitet angenehm, an

(1) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 35; Ann. Ch. Pharm. CXVI, 234; im Ausz. Chem. News I, 141; Chem. Centr. 1861, 122; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 549 (zusammen mit der früheren Abhandlung); Rép. chim. pure II, 389. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 479.

Von dem Aethylen sich ableitende Verbindungen.

Pfeffermünze und Citronenöl erinnernd, verursacht zu 3 o. 4 Tropfen genossen Kopfweh, ist löslich in Aether und in Alkohol, unlöslich in Wasser, läfst sich nicht unzersetzt verflüchtigen. Bei dem Einleiten von trockenem Chlorgas in Chloräthylendisulfochlorid wird beträchlich viel Wärme frei, Chlorwasserstoff entwickelt sich und die Flüssigkeit wird fast farblos. Das durch Einwirkung von Chlor auf Chloräthylendisulfochlorid im Dunkeln, erst bei gewöhnlicher Temperatur und zuletzt bei 100°, resultirende Product liefs, als nun längere Zeit ein Strom trockener Kohlensäure bei 100° durch es geleitet wurde (hierbei wurden Chlorwasserstoff und geringe Mengen Chlorschwefel und Schwefeloxychlorid verflüchtigt), einen Rückstand, der nach dem Reinigen durch Behandlung mit Aether u. s. w. eine schwach gelbliche, klare, stechend und erstickend riechende, mit Aether und mit Alkohol mischbare, in Wasser unlösliche, für sich nicht unzersetzt aber in einem Strom von trockener Kohlensäure vollständig verflüchtigbare Flüssigkeit von dem spec. Gew. 1,225 bei 13°,5 und der Zusammensetzung $C_4H_2SCl_3$ darstellte. Ein ganz gleiches Product, auch von der Zusammensetzung $C_4H_2SCl_3$ und dem spec. Gew. 1,219 bei 13°,5, wurde durch Einwirkung von Chlor auf Aethyldisulfid erhalten; Guthrie bezeichnet diese Substanz, um die verschiedenen Bildungsweisen derselben anzudeuten, als *Dichloräthylenchlorosulfid* $C_4\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2}{Cl_2}SCl$ oder *Trichoräthylsulfid* $C_4\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2}{Cl_3}S$. Er spricht sich noch dafür aus, dafs das Chloräthylendisulfochlorid sich als Substitutionsproduct des Aethyldisulfids, als $C_4\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3}{Cl_2}S_2$, betrachten lasse, und hält es für wahrscheinlich, dafs bei der Einwirkung des Chlors auf Aethyldisulfid dieses zuerst zu Chloräthylendisulfochlorid und dann in zweiter Phase das letztere zu Dichloräthylenchlorosulfid umgewandelt werde.

Von dem Aethylen sich ableitende Verbindungen.

Guthrie hat später (1) noch über die, früher erfolglos versuchte, directe Vereinigung von Chlorschwefel S_2Cl mit Aethylen Mittheilung gemacht. Wird etwas Chlorschwefel in einem mit trockenem Aethylengas gefüllten geschlossenen Gefäfse directem Sonnenlicht ausgesetzt, so findet langsam Vereinigung statt, wobei indessen Chlorwasserstoff frei wird. Werden einige Grm. Chlorschwefel in einem Gefäfse, das durch Verdrängung der Luft mit Aethylengas gefüllt und verschlossen wird, 20 Stunden lang bei 100° erhalten, so wird das Aethylengas vollständig absorbirt und nur eine Spur Chlorwasserstoff gebildet. Durch wiederholtes Füllen des Gefäfses mit Aethylengas und abermaliges Erwärmen kann die Ueberführung des Chlorschwefels in die neue Verbindung vervollständigt werden; das Product wird dann mit warmem Wasser geschüttelt, getrocknet, mit Aether behandelt und die filtrirte Lösung im leeren Raum zur Trockne gebracht. Man erhält so das *Aethylendisulfochlorid* $C_4H_4S_2Cl$ als eine blafsgelbe, nicht unangenehm riechende, süfs und stechend schmeckende, die Schleimhaut stark angreifende, nicht unzersetzt verflüchtigbare Flüssigkeit von 1,346 spec. Gew. bei 19°.

Glycol.

Allgemeines über die Glycole, unter Berücksichtigung der neueren bei der Untersuchung dieser Körper erhaltenen Resultate und unter besonderer Hervorhebung der Bedeutung, welche der Begriff mehratomiger Atomgruppen und Elemente für die organische und die unorganische Chemie hat, ist von A. Wurtz (2) veröffentlicht worden.

(1) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 129; Ann. Ch. Pharm. CXIX, 83; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 587. — (2) Leçons de chimie professées en 1860 à la société chimique de Paris, p. 101; gekürzt Ann. Ch. Pharm. Suppl. I, 85. Gegen Kolbe, welcher (Ann. Ch. Pharm. CXV, 161) überhaupt bestritten hat, dafs den zweibasischen Säuren entsprechende Alkohole und Aldehyde existiren, hat Debus (Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 253) namentlich die Existenz solcher Aldehyde vertheidigt, und speciell an die Gründe erinnert, welche für die Betrachtung des Glyoxals als des Aldehyds der Glyoxylsäure und Oxalsäure sprechen.

Glycol.

Wurtz (1) hatte gefunden, dafs Chlorzink auf Glycol bei erhöhter Temperatur einwirkt, unter Bildung einer öligen Mischung von Kohlenwasserstoffen, Aldehyd und eines scharfen, anscheinend mit dem Aldehyd isomeren Körpers. A. Bauer (2) hat den letzteren genauer untersucht. Die unter Befolgung des von Wurtz eingehaltenen Verfahrens resultirende wässerige Flüssigkeit enthielt nur wenig Aldehyd, aber nach Zusatz von festem Chlorcalcium schied sich eine ätherartige Schichte aus, die nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium fast ganz zwischen 105 und 110° überging. Diese Flüssigkeit ergab die Zusammensetzung des Aldehyds aber eine doppelt so grofse Dampfdichte (2,877) und hat somit die Formel $C_8H_8O_4$. Bei mehrwöchentlichem Erhitzen dieser Flüssigkeit mit krystallisirbarer und mit wasserfreier Essigsäure in geschlossenen Gefäfsen fand keine Einwirkung, keine Bildung von essigs. Glycoläther statt. Hiernach steht diese Substanz in keiner directen Beziehung zu dem Glycol; Bauer's Vermuthung, dafs sie durch secundäre Einwirkung des Chlorzinks auf das aus dem Glycol gebildete Aldehyd entstehen möge, zeigte sich bei directen Versuchen, wo bei dem Erhitzen von Aldehyd mit Chlorzink auf 100° sich diese scharfe Substanz bildete, bestätigt. Es siedet diese Substanz bei 110° (3), mischt sich nach allen Ver-

(1) Jahresber. f. 1858, 423 f. — (2) Compt. rend. LI, 55; Rép. chim. pure II, 294; Ann. Ch. Pharm. CXVII, 141; J. pr. Chem. LXXXI, 126; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 518; Chem. Centr. 1860, 767; ausführlicher Bull. soc. chim., séance du 11 Mai 1860. — (3) Wurtz hatte früher für eine (wohl noch Aldehyd enthaltende) gegen 70° siedende Flüssigkeit die gleiche Zusammensetzung, wie die des Aldehyds, gefunden. Mit der durch Einwirkung von Chlorzink auf Glycol unter den oben angegebenen Umständen erhaltenen, mit dem Aldehyd isomeren Flüssigkeit ist nach der Vermuthung von Wurtz (Rép. chim. pure III, 98) eine von Morkownikoff durch die Einwirkung von Bromäthyliden auf oxals. Silber erhaltene vielleicht identisch. Morkownikoff (Ann. Ch. Pharm. CXV, 327; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 79; Rép.

Glycol.

hältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether, reducirt eine ammoniakalische Lösung von salpeters. Silber augenblicklich, schmeckt sehr scharf und stechend, riecht durchdringend und ergab das spec. Gew. 1,033 bei 0°. — Der zugleich mit dieser Substanz sich bildende ölartige Körper ist um so reicher an Kohlenstoff, bei je höherer Temperatur er siedet, und seine Zusammensetzung nähert sich zuletzt dem Aequivalentverhältnifs C_4H_2, wie es dem Austreten der Elemente des Wassers aus dem Aldehyd entspricht.

Lourenço hat die Resultate seiner Untersuchungen über ätherartige Verbindungen des Glycols veröffentlicht.

Nach einer ersten Mittheilung (1) erhält man Aether des Glycols von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\HR\end{matrix}\right\}O_4$ (wo R das Radical einer einbasischen Säure) leicht durch (etwa eintägiges) Erhitzen von Glycol mit der betreffenden Säure im Verhältnifs der Atomgewichte in geschlossenen Röhren gegen 200°, entsprechend der Gleichung: $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\HR\end{matrix}\right\}O_4 + H_2O_2$. So wurden dargestellt: *einfach-essigs. Glycoläther* $C_8H_8O_6$ mit den bereits früher (2) für

chim. pure III, 98) stellte vergebliche Versuche an, durch Einwirkung von Chloräthyliden $C_4H_4Cl_2$ oder von Bromäthyliden (vgl. Jahresber. f. 1858, 289 f.) auf oxals. Silber eine Verbindung des Essigsäure-Aldehyds mit Oxalsäure zu erhalten. Chloräthyliden wirkt bei 100° auf das oxals. Silberoxyd nicht ein, wohl aber Bromäthyliden. Um die stürmische Einwirkung des letzteren zu mäfsigen, läfst man dieselbe unter Steinöl, Benzol oder am besten unter Aether vor sich gehen; als Umsetzungsproducte treten Bromsilber, Oxalsäure, Aldehyd und eine dem Aldehyd polymere, zwischen 60 und 83° übergehende Substanz auf, welche letztere Morkownikoff als ölförmig, leichter als Wasser, scharf riechend, in viel Wasser löslich und aus dieser Lösung durch Chlorcalcium abscheidbar beschreibt. — (1) Compt. rend. L, 91; Instit. 1860, 21; Rép. chim. pure II, 93; Ann. Ch. Pharm. CXIV, 122; Chem. Centr. 1860, 184; Phil. Mag. [4] XX, 41; ausführlicher Bull. soc. chim., séance du 25 Nov. 1859. — (2) Jahresber. f. 1858, 421 f.

Glycol. denselben gefundenen Eigenschaften; *einfach-butters. Glycoläther* $C_{12}H_{12}O_6$, eine farblose ölige, in Wasser unlösliche, nach allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether lösliche, ziemlich deutlich nach Buttersäure riechende, gegen 220° siedende Flüssigkeit; *einfach-valerians. Glycoläther* $C_{14}H_{14}O_6$, gegen 240° siedend, sonst der vorhergehenden Aetherart sich sehr ähnlich verhaltend. Behandelt man Benzoësäure in derselben Weise mit überschüssigem Glycol, so bildet sich nicht einfach- sondern zweifach-benzoës. Glycoläther. — Zweifach-saure Glycoläther $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\R_2\end{matrix}\right\}O_4$ bilden sich sehr leicht bei der Einwirkung überschüssiger Säure auf das Glycol oder (langsamer) auf den einfach-sauren Aether. So wurde *zweifach-valerians. Glycoläther* $C_{24}H_{22}O_8$ dargestellt als eine gegen 255° siedende ölartige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether lösliche Flüssigkeit. S. g. gemischte (zwei verschiedene Säureradicale enthaltende) Glycoläther $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\RR'\end{matrix}\right\}O_4$ bilden sich in entsprechender Weise, durch Behandlung von einfach-sauren Glycolätherarten mit Einem Säureradical mit einer anderen Säure. So wurden dargestellt der schon von Simpson (1) erhaltene essigbutters. Glycoläther und der *essigvalerians. Glycoläther*; letzterer, $C_{18}H_{16}O_8$, ist eine ölartige farblose, neutral reagirende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether lösliche, gegen 230° siedende Flüssigkeit. Alle diese Aether sind ohne Zersetzung destillirbar; bei der Einwirkung des Wassers spalten sie sich zu Säure und Glycol oder bilden sie intermediäre Verbindungen; auf diesem letzteren Umstand beruht, dafs das bei Behandlung von Bromäthylen mit einer Lösung von essigs. Kali in wässerigem Alkohol zunächst entstehende zweifach-essigs. Glycol mehr oder weniger vollständig in einfach-essigs. Glycol übergeht.

(1) Jahresber f. 1859, 488 f.

Glycol.

Eine weitere Mittheilung (1) Lourenço's betrifft die Einwirkung der Chlorverbindungen einatomiger organischer Radicale auf das Glycol und seine zusammengesetzten Aether. Chloracetyl und Chlorbutyryl wirken bei gewöhnlicher Temperatur mit grofser Heftigkeit auf das Glycol ein; nimmt man die Mischung in einer kalt gehaltenen Glasröhre vor, so kann man diese zuschmelzen, bevor noch die Einwirkung beginnt. Die dann, bei Anwendung von Chloracetyl und nach mehrstündigem Erwärmen auf 100°, resultirenden Producte sind Wasser und das von Simpson dargestellte Glycol-Chloracetin $C_8H_7ClO_4$ (2). Die Einwirkung erfolgt in zwei durch die folgenden Gleichungen ausgedrückten Phasen :

$$1)\quad \left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2\,C_4H_3O_2Cl = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}O_2 + C_4H_4O_4 + HCl;$$

$$2)\quad \left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + HCl + C_4H_4O_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}O_2 + 2\,H_2O_2.$$

Mischt man das Chloracetyl und das Glycol bei gewöhnlicher Temperatur und läfst den sich bildenden Chlorwasserstoff entweichen bevor man die Röhre schliefst und erwärmt, so entsteht aufserdem auch einfach-essigs. Glycoläther, indem dann die zweite der eben gegebenen Gleichungen übergeht in :

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + C_4H_4O_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_4 + H_2O_2.$$

Die einfach-sauren Aether des Glycols mit einem Säureradical R geben bei der Behandlung mit der Chlorverbindung desselben oder eines anderen Säureradicals (R') einen zweifach-sauren Aether (mit R_2 oder RR'), eine

(1) Compt. rend. L, 188; Rép. chim. pure II, 94; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 226; Ann. Ch. Pharm. CXIV, 126; J. pr. Chem. LXXIX, 214; Chem. Centr. 1860, 479; Phil. Mag. [4] XX, 42; ausführlicher Bull. soc. chim., séance du 25 Nov. 1859. — (2) Jahresber. f. 1859, 487.

Glycol.

Chlorverbindung $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\R\\Cl\end{matrix}\right\} O_2$ und Wasser; die in zwei Phasen verlaufende Einwirkung wird verdeutlicht durch die Gleichungen :

$$1)\ \left.\begin{matrix}C_4H_4\\RH\end{matrix}\right\}O_4 + R'Cl = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\R\\Cl\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}O_2;$$

$$2)\ \left.\begin{matrix}C_4H_4\\RH\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\RR'\end{matrix}\right\}O_4 + H_2O_2.$$

So gab einfach-essigs. Glycoläther mit Chloracetyl in geschlossener Röhre während eines Tages auf 100⁰ erwärmt eine untere aus Wasser und eine obere aus Glycol-Chloracetin und zweifach-essigs. Glycoläther bestehende Schichte, und mit Chlorbutyryl aufser Wasser Glycol-Chloracetin und essigbutters. Glycoläther.

Lourenço hat endlich auch noch die Einwirkung der Bernsteinsäure auf Glycol untersucht (1). Als Bernsteinsäure und Glycol nach gleichen Atomgewichten in einer geschlossenen Röhre 10 Stunden lang auf 190 bis 200⁰ erhitzt wurden, resultirte eine klare ölige, sauer reagirende, beim Erhitzen sich zersetzende Flüssigkeit, die bei längerem Stehen zu einer aus kleinen, unterhalb 100⁰ schmelzenden Krystallen bestehenden Masse erstarrte. Die Zusammensetzung dieser Krystalle entsprach der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$; Lourenço betrachtet sie als *Succinoäthylensäure* $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_8H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_6$ und leitet sie von dem Diäthylenalkohol (2) ab, in welchem C_4H_4 durch $C_8H_4O_4$ ersetzt wäre. Die Bildung der neuen Verbindung erklärt sich nach der Gleichung :

(1) Compt. rend. L, 607; Rép. chim. pure II, 179; Ann. Ch. Pharm. CXV, 358; J. pr. Chem. LXXX, 184; Chem. Centr. 1860, 542; Phil. Mag. [4] XX, 48; ausführlicher Bull. soc. chim., séance du 13 Janv. 1860; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 259. — (2) Jahresber. f. 1859, 493.

Glycol.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_8H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_6 + H_2O_2.$$

Die Succinoäthylensäure ist löslich in Wasser und in Alkohol, wenig löslich in Aether. Die Zusammensetzung der molkigen, in Säuren (selbst in Essigsäure) leichtlöslichen Niederschläge, welche die mit Ammoniak neutralisirte Succinoäthylensäure mit salpeters. Silber gab, lag zwischen der des neutralen Salzes $C_{12}H_8Ag_2O_{10}$ und der des sauren Salzes $C_{12}H_9AgO_{10}$, der des ersteren indessen näher kommend. — Wird die Succinoäthylensäure bis nahezu 300° erhitzt, so verliert sie Wasser und der Rückstand erstarrt bei dem Erkalten zu einer neutralen krystallinischen, bei etwa 90° schmelzenden Masse, *bernsteins. Glycoläther* $C_{12}H_8O_8 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_8H_4O_4\end{matrix}\right\}O_4$. Diese Verbindung ist in Wasser und in Aether unlöslich, in siedendem Alkohol ziemlich löslich und scheidet sich bei dem Erkalten dieser Lösung in sehr kleinen Krystallen aus; sie zersetzt sich bei der Destillation.

Aethylenoxyd.

A. Wurtz (1) hat weitere Untersuchungen über das Aethylenoxyd $C_4H_4O_2$ (2) mitgetheilt. Dasselbe vereinigt sich direct mit Säuren zu neutralen Verbindungen. So entsteht bei längerem Stehen einer Mischung von Aethylenoxyd mit concentrirter Salzsäure, rascher beim Erhitzen im Wasserbade, chlorwasserstoffs. Glycoläther $C_4H_5ClO_2$. Aus einer Mischung von Aethylenoxyd mit krystallisirbarer oder mit wasserfreier Essigsäure läfst sich durch fractionirte Destillation zweifach-essigs. Glycoläther abscheiden; aufserdem aber bilden sich hier noch andere Verbindungen, essigs. Aetherarten der Polyäthylen-Alko-

(1) Compt. rend. L, 1195; Instit. 1860, 218; Rép. chim. pure II, 340; Ann. Ch. Pharm. CXVI, 249; J. pr. Chem. LXXXI, 91; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 514; Chem. Centr. 1860, 798; Phil. Mag. [4] XX, 290; Sill. Am. J. [2] XXXI, 277. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 491 ff.

hole (1), welche sich auch als basische essigs. Aethylenoxydsalze, entstanden durch Vereinigung von 1 At. wasserfreier Essigsäure $C_8H_6O_6$ mit 2, 3 o. 4 At. Aethylenoxyd, betrachten lassen. Bei der Destillation der aus der Vereinigung von Aethylenoxyd und Essigsäure resultirenden Flüssigkeit bleibt nach dem Uebergehen des zweifach-essigs. Glycoläthers eine erhebliche Menge einer über 200° siedenden Flüssigkeit rückständig, aus welcher durch fractionirte Destillation erhalten werden konnten: *essigs. Diäthylenäther* $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_6 = C_8H_6O_6,\ 2\,C_4H_4O_2$, welcher bei etwa 250° siedet und sich bei der Zersetzung durch Baryt zu Essigsäure und *Diäthylenalkohol* $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_6$ spaltet; *essigs. Triäthylenäther* $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_3\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_8 = C_8H_6O_6,\ 3\,C_4H_4O_2$, welcher bei etwa 290° siedet und bei Behandlung mit Baryt Essigsäure und *Triäthylenalkohol* $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_8$ giebt; und letztlich ein unter gewöhnlichem Druck oberhalb 300° siedendes, im luftverdünnten Raume zu destillirendes farbloses dickflüssiges Product, *essigs. Tetraäthylenäther* $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_4\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_{10} = C_8H_6O_6,\ 4\,C_4H_4O_2$, welcher sich bei Behandlung mit Baryt zu Essigsäure und *Tetraäthylenalkohol* $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_{10}$ (einer dicken farblosen neutralen Flüssigkeit, die in Wasser löslich ist und oberhalb 300° siedet, weſshalb sie im luftverdünnten Raume destillirt werden muſste) spaltet. Das Aethylenoxyd vermag auch sich mit dem zweifach-essigs. Glycoläther zur Bildung von essigs. Polyäthylen-Aetherarten zu vereinigen. — Wurtz hebt noch, als die basischen Eigenschaften des Aethylenoxyds besonders characterisirend, hervor, daſs eine Mischung von concentrirter Chlormagnesiumlösung und Aethylenoxyd

Polyäthylen Alkohole.

(1) Jahresber. f. 1859, 493.

Polyäthylen-Alkohole.

bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden durch Ausscheidung von Magnesiahydrat, unter gleichzeitiger Bildung von chlorwasserstoffs. Glycoläther (salzs. Aethylenoxyd), zu einer Masse gesteht; dafs bei dem Erwärmen von Aethylenoxyd mit einer Eisenchloridlösung im Wasserbade sich Eisenoxydhydrat ausscheidet, und dafs Aethylenoxyd unter denselben Umständen Thonerde aus Alaunlösung und basisch-schwefels. Kupfer aus Kupfervitriollösung ausfällt.

Lourenço hatte schon früher (1) gefunden, dafs bei dem Erhitzen des Glycols mit Bromäthylen auf 110 bis 120° sich *Diäthylenalkohol* $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_6$, bromwasserstoffs. Glycoläther und Wasser bilden. Er hat jetzt (2) mitgetheilt, dafs hierbei aufserdem noch höhere s. g. Polyäthylen-Alkohole entstehen. Wenn bei der Destillation des Productes jener Einwirkung der bei etwa 245° siedende Diäthylenalkohol übergegangen ist, bleibt ein Rückstand, aus welchem sich durch fractionirte Destillation zunächst noch bei 285 bis 295° übergehender *Triäthylenalkohol* $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_8$ isoliren läfst. Was dann noch rückständig war, wurde im möglichst luftverdünnten Raum (bei 0,025^mm [?] Quecksilberdruck) der fractionirten Destillation unterworfen, und so noch isolirt : *Tetraäthylenalkohol* $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_{10}$ (unter dem geringen Druck bei etwa 230° siedend); *Pentaäthylenalkohol* $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_5\\H_2\end{matrix}\right\}O_{12}$ (ebenso bei etwa 281° siedend, eine Flüssigkeit von der Zähigkeit des Glycerins, löslich in Wasser, Alkohol und Aether); *Hexaäthylenalkohol* $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_{14}$ (ebenso bei etwa 325° siedend,

(1) Jahresber. f. 1859, 492. — (2) Compt. rend. LI, 365; Instit. 1860, 300; Rép. chim. pure II, 467; Ann. Ch. Pharm. CXVII, 269; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 745; Chem. Centr. 1861, 26; Phil. Mag. [4] XX, 298; Sill. Am. J. [2] XXXI, 280.

Polyäthylen-Alkohole.

eine noch zähere Flüssigkeit). Läfst man die Einwirkung des Bromäthylens auf Glycol unter Anwendung eines Ueberschusses des letzteren bei 110 bis 120° hinreichend lange vor sich gehen, so können noch höhere Glieder dieser Reihe der Polyäthylen-Alkohole $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_n\\H_2\end{matrix}\right\}O_{2n+2}$ erhalten werden, die zunehmend zähflüssiger sind und deren Siedepunkte um je etwa 45° differiren; Lourenço erklärt die Bildung der verschiedenen Polyäthylen-Alkohole daraus, dafs der bromwasserstoffs. Glycoläther auf einen niederen solchen Alkohol (zuerst auf Glycol) einwirkt,

$$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_n\\H_2\end{matrix}\right\}O_{2n+2} + \left.\begin{matrix}(C_4H_4)\\H\\Br\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}(C_4H_4)_{n+1}\\H_2\end{matrix}\right\}O_{2n+4} + HBr,$$

und die entstehende Bromwasserstoffsäure durch Einwirkung auf das überschüssige Glycol bromwasserstoffs. Glycoläther regenerirt. Läfst man hingegen die Temperatur der Mischung von Bromäthylen und Glycol über 130° steigen, so bilden sich unter Bräunung der Flüssigkeit an der Stelle der freien Polyäthylen-Alkohole die bromwasserstoffs. Aether derselben, indem dann die entstehende Bromwasserstoffsäure nicht nur auf das Glycol, sondern auch auf die Polyäthylen-Alkohole einwirkt.

A. Wurtz (1) hat die durch Oxydation des Diäthylen- und des Triäthylenalkohols entstehenden Säuren untersucht. — Die Oxydation des Diäthylenalkohols geht leicht, durch Behandlung desselben mit Platinschwarz oder mit Salpetersäure, vor sich. Bei Anwendung der letzteren Säure findet heftige Einwirkung und stürmische Entwickelung rother Dämpfe statt. Die saure Flüssigkeit wird bei dem Verdampfen zur Trockne zu einer krystallinischen Masse; durch Lösen derselben in Wasser, Sättigen der

(1) Compt. rend. LI, 162; Instit. 1860, 261; J. pharm. [3] XXXVIII, 185; Rép. chim. pure II, 342; Ann. Ch. Pharm. CXVII, 136; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 651; Chem. Contr. 1860, 788; Sill. Am. J. [2] XXXI, 278; Chem. News II, 121; ausführlicher Bull. soc. chim., séance du 13 Juillet 1860.

Polyäthylen-Alkohole.

sauren Flüssigkeit mit Kalkmilch, Erhitzen zum Kochen, Abfiltriren von ausgeschiedenem oxals. Kalk und Erkaltenlassen des Filtrats wird ein in langen glänzenden Nadeln auskrystallisirendes Kalksalz $C_8H_4Ca_2O_{10} + 12HO$ erhalten, welches das Krystallwasser erst gegen 160° vollständig verliert, in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem Wasser nur schwierig löslich ist. Die siedend gesättigte Lösung dieses Salzes giebt mit concentrirter Lösung von salpeters. Silber einen weifsen körnigen Niederschlag $C_8H_4Ag_2O_{10}$. Die aus dem in Wasser suspendirten Silbersalz mittelst Schwefelwasserstoff freigemachte Säure krystallisirt in dicken rhombischen Prismen $C_8H_6O_{10} + 2HO$; diese Krystalle sind leicht löslich in Wasser und in Alkohol, verlieren das Krystallwasser an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur langsam, im leeren Raum oder bei 100° rasch. Die getrocknete Säure schmilzt bei etwa 148° und erstarrt dann bei dem Abkühlen krystallinisch; sie zersetzt sich zwischen 250 und 270° unter Entwickelung eines nur wenig Kohlensäure enthaltenden und mit blauer Farbe brennenden Gasgemisches und Hinterlassung eines Rückstands, welcher bei der Destillation über freiem Feuer eine dicke, stark saure, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrende Flüssigkeit giebt. Wird von einer concentrirten Lösung der Säure die eine Hälfte mit Kali neutralisirt und die andere Hälfte der Lösung zugesetzt, so scheidet sich das saure Salz $C_8H_5KO_{10}$ wasserfrei aus; dieses ist wenig löslich in Wasser (bei dem Stehen seiner Lösung an der Luft tritt Schimmelbildung ein), beim Erhitzen schwärzt es sich unter Ausstofsung des Geruchs nach gebranntem Zucker. Die neue Säure ist isomer mit der Aepfelsäure, welcher sie sich darin nähert, dafs sie bei dem Schmelzen mit Kalihydrat sich unter Wasserstoffentwickelung zu Essigsäure und Oxalsäure spaltet ($C_8H_4K_2O_{10} + KO, HO = C_4H_3KO_4 + C_4K_2O_8 + 2H$); sie ist isomer oder identisch mit der von Heintz (1)

(1) Jahresber. f. 1859, 362 f.

Polyäthylen-Alkohole.

bei der Bereitung der Glycolsäure mittelst Monochloressigsäure und Natronhydrat erhaltenen Paraäpfelsäure. — Die Oxydation des Triäthylenalkohols durch Salpetersäure geht unter denselben Umständen vor sich, wie die des Diäthylenalkohols. Durch Neutralisation der gebildeten Säuren und angemessenes weiteres Verfahren wurden zwei Kalksalze erhalten : ein in kaltem Wasser wenig lösliches, mit dem im Vorstehenden beschriebenen identisches Kalksalz, und ein viel löslicheres, in amianthähnlichen seideartigen Büscheln krystallisirendes. Letzteres ergab getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_8Ca_2O_{12}$; seine wässerige Lösung giebt mit salpeters. Silber einen weifsen Niederschlag; die aus diesem Silbersalz mittelst Schwefelwasserstoff frei gemachte Säure krystallisirt nicht, sondern bleibt nach dem Eindunsten der Lösung als syrupartige Masse zurück (1). — Wurtz erörtert noch, dafs diese Säuren sich von den sie erzeugenden Alkoholen durch Annahme des Uebergangs von Aethylen C_4H_4 in Glycolyl $C_4H_2O_2$ ableiten lassen; wie das Glycol (Aethylenalkohol) $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ durch Oxydation zu Glycolsäure $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ wird, so der Diäthylenalkohol $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_6$ zu *Diglycolsäure* $\left.\begin{matrix}(C_4H_2O_2)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_6 = C_8H_6O_{10}$ und, indem jener Uebergang partiell stattfinde, der Triäthylenalkohol $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_8$ zu *Diglycoläthylensäure* $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_4H_2O_2)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_8 = C_{12}H_{10}O_{12}$; er hebt noch hervor, dafs sich in diesen Säuren auch an der Stelle von 2 At. Glycolyl 1 At. Oxalyl und 1 At. Aethylen annehmen lassen, wo dann die Constitution derselben durch $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_6$ und $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2\\C_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_8$ ausgedrückt wäre.

(1) Nach mehrmonatlichem Stehen wurde diese Masse doch krystallinisch (Rép. chim. pure II, 344).

Propylen-Verbindungen.

A. Bauer (1) beobachtete bei Versuchen zur Darstellung des Brompropylens, wo die bei Zersetzung des Amylalkohols durch Glühhitze entstehenden Kohlenwasserstoffe C_nH_n mittelst Brom absorbirt und das Gemische von Bromverbindungen der fractionirten Destillation unterworfen wurde (2), dafs der Siedepunkt sich lange zwischen 134 und 135° constant hielt und hier ein Gemische nach gleichen Aequivalenten von Brompropylen und Bromäthylen überging, das durch fractionirte Destillation nicht zu zerlegen war, auch nicht durch Krystallisirenlassen (unter 0° bildeten sich in der Flüssigkeit reichlich Krystalle, welche die Zusammensetzung des Gemisches besafsen); als das Gemische mit alkoholischer Lösung von essigs. Kali erhitzt wurde, ging das Bromäthylen in essigs. Glycoläther über, während das Brompropylen fast unverändert blieb. Mischt man Bromäthylen und Brompropylen nach gleichen Aequivalenten, so läfst sich auch eine Trennung beider Körper durch fractionirte Destillation nicht mehr bewirken, sondern das Ganze geht bei 134° über; wohl aber läfst sich ein Ueberschufs des einen oder des andern auf diese Art leicht isoliren.

Oser (3) hat nach den Verfahren, wie Wurtz (4) den einfach-chlorwasserstoffs. Glycoläther und das Aethylenoxyd darstellte, die entsprechenden Propylenverbindungen bereitet. Zur Darstellung des Propylglycols nach Wurtz' Methode (5) diente Brompropylen, welches in der von Berthelot (6) angegebenen Weise, durch Zersetzen von Jodallyl mittelst Quecksilber und Salzsäure und Einleiten des sich entwickelnden Propylens in Brom, dargestellt war.

(1) Bull. soc. chim., séance du 27 Juillet 1860; auch Ann. Ch. Pharm. Suppl. I, 250. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 461 f. — (3) Bull. soc. chim., séance du 12 Août 1860; Ann. Ch. Pharm. Suppl. I, 253. — (4) Jahresber. f. 1859, 491. — (5) Jahresber. f. 1857, 468 f. — (6) Jahresber. f. 1854, 452 f.

Propylen-Verbindungen.

Chlorwasserstoffgas wirkt auf Propylglycol unter merklicher Wärmeentwickelung ein; zur Vervollständigung der Einwirkung mufs man zuletzt auf 100° erhitzen. Bei der Destillation des Products wurde das bis zu 135° Uebergehende aufgesammelt, welches den *einfach-chlorwasserstoffs. Propylglycoläther* enthält, der aber nur schwierig von Wasser und Salzsäure zu befreien ist; es gelingt dies durch Zusatz von kohlens. Natron zu dem bis 135° Uebergegangenen, wo sich die neue Aetherart über die entstehende concentrirte Chlornatriumlösung schichtet. So dargestellt siedet der einfach-chlorwasserstoffs. Propylglycoläther $C_6H_7ClO_2$ bei 127° (um 1° niedriger als die entsprechende Aethylenverbindung); er ist eine neutrale, ätherartig riechende, etwas süfs und stechend schmeckende Flüssigkeit von 1,1302 spec. Gew. bei 0°; die Dampfdichte wurde = 3,377 gefunden und berechnet sich zu 3,258. Er ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, nicht in Chlorcalcium- oder Chlornatriumlösung; in der Kälte wird er durch kohlens. Natron nicht zersetzt, aber beim Erhitzen mit demselben bildet er Propylenoxyd, zu welchem er durch wässeriges Kali sofort umgewandelt wird. Zur Darstellung des *Propylenoxyds* kann man den ungereinigten (salzsäure- und wasserhaltigen) einfach-chlorwasserstoffs. Glycoläther verwenden und mittelst Kalilauge zersetzen; das entstehende Propylenoxyd $C_6H_6O_2$ wird durch fractionirte Destillation gereinigt und mittelst geschmolzenen Aetzkali's entwässert (durch Chlorcalcium wird es zurückgehalten). Es ist eine bei 35° siedende, etwas herbe und stechend schmeckende, ätherartig riechende neutrale Flüssigkeit, mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether, ist unlöslich in Chlormagnesium- oder Chlorcalciumlösung; das spec. Gew. ist 0,859 bei 0°; die Dampfdichte wurde = 2,054 gefunden und berechnet sich zu 2,003. Wird das Propylenoxyd mit Chlormagnesiumlösung in eine Glasröhre eingeschmolzen nur kurze Zeit erhitzt, so scheidet sich Magnesiahydrat aus.

Von dem Amylen sich ableitende Verbindungen.

Guthrie (1) hat seine Untersuchungen über die Producte der Einwirkung von Chlorschwefel auf Amylen fortgesetzt. — Bei raschem Einleiten von trockenem Chlorgas in Amylendisulfochlorid $C_{10}H_{10}S_2Cl$ (2) wird Wärme frei und entwickelt sich Chlorwasserstoff, die Farbe der Flüssigkeit geht aus Hell-Strohgelb in Granat-Roth über und wird dann wieder die frühere; nachdem die Einwirkung des Chlors, zuletzt bei 100°, vollendet und das überschüssige Chlor sammt dem gebildeten Chlorwasserstoff durch einen Strom trockener Kohlensäure bei 100° ausgetrieben war, blieb eine durchsichtige hellgelbe, nicht flüchtige, in Wasser unlösliche, mit Aether mischbare, in heifsem Alkohol lösliche Flüssigkeit von 1,406 spec. Gew. bei 16° und der Zusammensetzung $C_{10}H_7Cl_4S$, welche Guthrie als *Trichloramylenchlorosulfid* $C_{10}{}^{H_7}_{Cl_3}SCl$ oder *Tetrachloramylsulfid* $C_{10}{}^{H_7}_{Cl_4}S$ betrachtet.

Guthrie hat hier auch das Resultat von Versuchen über die Einwirkung von Salpetersäure auf Amylen mitgetheilt. Werden 5 bis 6 Grm. Amylen mit dem 4- bis 5fachen Volum rauchender Salpetersäure unter Umschütteln zum Sieden erhitzt, so tritt eine rasche Entwickelung salpetriger Dämpfe ein, der Hals des Kolbens überzieht sich mit einer Schichte fettiger weifser Krystalle und unter der Salpetersäure zeigen sich grüne ölige Tropfen. Mehr von der weifsen Substanz wurde erhalten durch Einleiten von trockener Luft, die mit Amylendampf gesättigt war, in siedende rauchende Salpetersäure; die in dem vorge-

(1) In der S. 433 angef. Abhandl. — (2) Durch Zufügen von Amylen zu Chlorschwefel S_2Cl erhalten; vgl. Jahresber. f. 1859, 479 f. Durch längeres Kochen einer Mischung von Amylen mit mehr als 3 Aeq. Chlorschwefel S_2Cl (wo sich Chlorwasserstoff reichlich entwickelte), Abdestilliren des bis 190° sich Verflüchtigenden und Reinigung des Rückständigen wurde ein Präparat erhalten, dessen Analyse nicht zu einer einfachen Formel führte und welches vermuthlich ein Gemenge war.

Von dem Amylen sich ableitende Verbindungen.

legten Kühlapparat sich verdichtende weifse Substanz wurde durch Auspressen zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren aus wasserfreiem Aether gereinigt. Sie krystallisirt in flachen rectangulären Tafeln von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}(NO_4)_2$, und Guthrie bezeichnet sie als *Amylendinitroxid*. — Diese Verbindung bildet sich auch, wie Guthrie später noch mittheilte (1), direct bei dem Einleiten von Untersalpetersäure (2) (durch Erhitzen von wasserfreiem salpeters. Blei dargestellt) auf Amylen, welches (zweckmäfsig in einer Kältemischung stehend) dabei zu einem Brei von kleinen Krystallen wird, die nach dem Beseitigen einer anhängenden öligen Substanz durch Abwaschen mit kaltem Alkohol (3) und Umkrystallisiren aus Aether die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}(NO_4)_2$ ergaben. Das Amylendinitroxid zersetzt sich bei 95° unter Entwickelung eines Gases und Hinterlassung einer Flüssigkeit von gröfserem spec. Gew. als das des Wassers; mit Wasser in eine Glasröhre eingeschmolzen auf 100° erhitzt läfst es salpetrige Säure frei werden; bei dem Erhitzen mit Aetzkalk verflüchtigt sich ein aromatisch riechender Körper. — Stickoxydul und Stickoxyd wirken auf Amylen nicht ein; Spuren von Untersalpetersäure in den ersteren Gasen lassen sich durch die Bildung der Amylendinitroxid-Krystalle bei Einwirkung von Amylen nachweisen.

A. Bauer (4) hat, nach dem von Wurtz für die

(1) In der S. 435 angef. Abhandl. — (2) Guthrie schlägt für NO_4 die Bezeichnung *Nitroxin* vor. — (3) Aus der von den Amylendinitroxid-Krystallen abfiltrirten Flüssigkeit und der alkoholischen Waschflüssigkeit wurde ein Verdunstungsrückstand erhalten, dessen Zusammensetzung der einer Mischung gleicher Aeq. Amylendinitroxid und salpeters. Amyl entsprach; letzteres bildet sich auch bei dem Erhitzen des Amylendinitroxids für sich. — (4) Compt. rend. L, 500; Rép. chim. pure II, 126; Ann. Ch. Pharm. CXV, 89; J. pr. Chem. LXXX, 159; Chem. Centr. 1860, 490; Phil. Mag. [4] XX, 44; ausführlich Bull. soc. chim., séance du 9 Mars 1860; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 250; J. pr. Chem. LXXX, 360.

Von dem Amylen sich ableitende Verbindungen.

Darstellung des Aethylenoxyds eingehaltenen Verfahren (1), Amylenoxyd dargestellt. Er bereitete zunächst Amylglycol in der von Wurtz angegebenen Weise (2) : Darstellung von zweifach-essigs. Amylglycoläther durch Einwirkung von essigs. Silber auf Bromamylen (3), und Zersetzen des zweifach-essigs. Amylglycoläthers mittelst Aetzkali (4). Chlorwasserstoffsäure - Amylglycoläther wurde erhalten durch mehrstündiges Erhitzen von wässeriger Salzsäure mit verdünntem Amylglycol auf 80 bis 90°; er liefs sich nicht isoliren (er wurde nur gemischt mit freier Salzsäure erhalten, und zersetzt sich bei der Destillation). Die resultirende Flüssigkeit wurde mit wässerigem Kali behandelt, wo unter lebhafter Einwirkung *Amylenoxyd* sich bildete, das bei der fractionirten Destillation gröfstentheils bei etwa 95° überging. Die Analysen dieser Flüssigkeit entsprachen der Formel $C_{10}H_{10}O_2$, ebenso die Dampfdichte (gefunden 2,982, berechnet 2,805). Das Amylenoxyd ergab das spec. Gew. 0,824 bei 0°; es brennt leicht und mit gelber Flamme, riecht angenehm ätherartig, schmeckt herbe; es ist löslich in Alkohol und in Aether, unlöslich in Wasser, und liefs sich durch mehrtägiges Erhitzen mit

(1) Jahresber. f. 1859, 491. — (2) Jahresber. f. 1858, 424. — (3) Das Bromamylen wird nur schwierig rein erhalten; Bauer empfiehlt Amylen allmälig mit Brom bis zu bleibender Färbung der Flüssigkeit zu versetzen, die Flüssigkeit mit verdünnter Kalilauge und Wasser zu waschen und mit Chlorcalcium zu trocknen, dann das bis 160° Uebergehende abzudestilliren (dieses enthält Amylwasserstoff; vgl. S. 405), in einer Probe des Rückständigen den Bromgehalt zu bestimmen, und danach die Menge des anzuwendenden essigs. Silbers zu berechnen. Die bei 160° noch rückständig bleibende Flüssigkeit besteht gröfstentheils aus Bromamylen, das bei 170 bis 175°, doch unter theilweiser Zersetzung, siedet. Bei einem Versuche, zur Darstellung des essigs. Amylglycoläthers das essigs. Silber durch alkoholische Lösung von essigs. Kali zu ersetzen, ergab es sich, dafs im letzteren Falle zwar Einwirkung, aber nur sehr langsam stattfindet. — (4) Als das Amylglycol begleitende Substanzen wurden hierbei erhalten gebromtes Amylen $C_{10}H_9Br$ und eine gegen 120° siedende Essigsäureverbindung von nicht bestimmt ermittelter Natur.

letzterem in geschlossener Röhre nicht wieder zu Amylglycol umwandeln; es mischt sich mit Säuren; bei dem Erhitzen mit wasserfreier und mit krystallisirbarer Essigsäure geht es Verbindung ein, aber die Einwirkung erfolgt erst bei ziemlich hoher Temperatur und ist von theilweiser Zersetzung begleitet.

Glycerin. A. W. Hofmann (1) hat die Frage in Betracht gezogen, ob das Glycerin aus den in der Natur vorkommenden Fetten stets derselbe Körper sei, oder ob nicht mehrere Glycerine, Glieder einer homologen Reihe, vorkommen. Nach der ihm von G. F. Wilson gegebenen Auskunft liefern die verschiedenartigsten Fette, welche in dem unter Wilson's Leitung stehenden Etablissement mittelst überhitzten Wasserdampfs zersetzt werden (2), stets dasselbe Glycerin, und nur das aus Cocosnufsöl dargestellte sei vielleicht von dem gewöhnlichen verschieden; aber auch dieses fand Hofmann bei genauerer Untersuchung mit dem gewöhnlichen Glycerin identisch.

Einem Aufsatze Fabian's (3) über die zweckmäfsige Anwendung des Glycerins zur Füllung der Gasmesser entnehmen wir folgende Angaben über das spec. Gew. (*G*) bei 17⁰,5 von Mischungen des Glycerins mit Wasser, welche *P* Gewichtsprocente an ersterem enthalten, und über den Gefrierpunkt (*F*) derselben :

P	G	F	P	G	F
10	1,024	— 1⁰	60	1,159	unterhalb —35⁰
20	1,051	— 2,5	70	1,179	
30	1,075	— 6	80	1,120	
40	1,105	— 17,5	90	1,232	
50	1,127	— 31-34	94	1,241	

Bei dem Gefrieren einer sehr wässerigen Mischung erstarrt nur ein Theil des Wassers, während eine concentrirtere Glycerinlösung noch flüssig bleibt.

(1) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 71; Ann. Ch. Pharm. CXV, 276. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1855, 527. — (3) Dingl. pol. J. CLV, 345; Chem. Centr. 1860, 509; Rép. chim. appliquée II, 185.

Nitroglycerin.

Ueber die Darstellung des Nitroglycerins (Glonoïns o. Pyroglycerins) haben P. Liebe und Sobrero, der Entdecker dieser Substanz, Mittheilungen gemacht. Liebe (1) giefst $^1/_2$ Unze entwässertes Glycerin unter stetem Umrühren zu einer Mischung von 2 Unzen engl. Schwefelsäure und 1 Unze rauchender Salpetersäure von 1,52 spec. Gew., unter Verhütung einer Erwärmung über 25° durch Abkühlen mit Eis, und läfst, alsbald nach Beginn der Ausscheidung öliger Tropfen an der Oberfläche des Gemisches, dieses unter stetem Umrühren in 50 Unzen kaltes Wasser fliefsen, wo das Nitroglycerin sich ausscheidet, welches durch Waschen und Trocknen (in kleinen Portionen) im Dampfbade rein erhalten wird; so dargestellt ist es hellgelblich und klar, von 1,5958 spec. Gew., und zeigt die dafür schon früher bekannten Eigenschaften; auch die schon früher beobachtete Bildung von Oxalsäure bei eintretender Selbstzersetzung des Nitroglycerins hat Liebe wahrgenommen. Sobrero (2) findet es jetzt an Besten, zur einer erkalteten Mischung von 2 Vol. Schwefelsäure von 66° und 1 Vol. Salpetersäure von 50° Baumé etwa $^1/_6$ ihres Volums an syrupdickem Glycerin zu setzen (die früher vorgeschriebene Abkühlung unter 0° fand er jetzt unnöthig; die Operation gelingt auch bei gewöhnlicher Temperatur, doch ist stetes Umrühren nöthig), nach der erfolgenden Trübung der Flüssigkeit und Ausscheidung einer öligen Schichte das Ganze in das 15- bis 20fache Volum kalten Wassers zu giefsen, das sich absetzende Nitroglycerin zu waschen und im leeren Raume zu trocknen; das spec. Gew. des so erhaltenen schwach-gelblichen Präparats fand er = 1,60; die übrigen von ihm angegebenen Eigenschaften sind die schon länger bekannten.

(1) Arch. Pharm. [2] CIII, 158; CIV, 282; im Ausz. J. pharm. [3] XXXVIII, 319. — (2) Rép. chim. appliquée II, 400; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 76.

Fette.

Nach Scheurer-Kestner (1) wirken die kohlens. Salze von Bleioxyd, der alkalischen Erden und der Alkalien bei 260° auf die Fette ein, unter Entwickelung der Kohlensäure, Verbindung der fetten Säuren mit der Base des kohlens. Salzes und Zersetzung des Glycerins (es verflüchtigt sich etwas Acroleïn zugleich mit dem entzündlichen Gasgemisch, das aus Kohlensäure, Sumpfgas und freiem Wasserstoff besteht).

Pohl (2) macht Mittheilung über das Verhalten einiger Fette beim Erhitzen. Rindstalg wird in dünnen Stückchen bei 34°,2 durchscheinend und an vorragenden Ecken abgerundet, kommt bei 43°,8 ins Schmelzen, erstarrt bei 40°,2 (eine Temperaturerhöhung bei dem Erstarren wurde nicht beobachtet). Cocosnufsöl verliert durch kurzes Erhitzen auf 240° die Fähigkeit, nach vollständigem Erkalten zu erstarren; erst nach 24 Stunden sondert sich in solchem Oel eine feste weifse Masse ab und erst nach 40 Stunden erfolgt vollständiges Erstarren. Blafsgelbes Mohnöl wird, 5 Stunden lang auf Wasser bei Zutritt von Luft und Licht auf 90 bis 95° erhitzt, vollkommen farblos.

Glycerin- u. Glycid-Verbindungen.

Eine Reihe von Verbindungen, welche zu den von dem Glycerin sich ableitenden Aetherarten in naher Beziehung stehen, ist von Reboul (3) beschrieben worden. Reboul bezieht jene Verbindungen auf eine von dem Glycerin $C_6H_8O_6$ durch den Mindergehalt an 2HO verschiedene und als *Glycid* bezeichnete, noch nicht isolirte Substanz $C_6H_6O_4$, welche er als ein Anhydrid des Glycerins und als den zweiatomigen Alkoholen vergleichbar betrachtet (4). Zwei Reihen ätherartiger Verbindungen

(1) Ann. ch. phys. [3] LX, 216; Compt. rend. LI, 668; Instit. 1860, 364; Rép. chim. appliquée II, 351; Dingl. pol. J. CLVIII, 431; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 89. — (2) J. pr. Chem. LXXXI, 46. — (3) Ann. ch. phys. [3] LX, 5; im Ausz. Rép. chim. pure II, 411; Ann. Ch. Pharm. Suppl. I, 218. — (4) Vgl. S. 467.

Glycerin- u. Glycid-Verbindungen.

leiten sich nach Reboul von dem Glycid ab, deren Zusammensetzung durch $C_6H_6O_4 + A - 2HO$ und $C_6H_6O_4 + A + A' - 4HO$ (wo A und A' eine Säure oder einen Alkohol bedeutet) ausgedrückt ist. Diese Aetherarten differiren von den entsprechenden des Glycerins auch durch den Mindergehalt an 2HO, lassen sich aber aus den betreffenden Glycerin-Aetherarten nicht unmittelbar durch Entziehung der Elemente des Wassers darstellen, sondern nur auf einem ähnlichen Umweg, wie ihn Wurtz zur Darstellung des Aethylenoxyds $C_4H_4O_2$ aus Glycol $C_4H_6O_4$ einschlug : nämlich durch vorgängige Ersetzung von H_2O_2 durch HCl und nachherige Wegnahme des letzteren; so wird z. B. der Glycidäther $C_6H_5ClO_2$ durch die Einwirkung von Alkalien auf den Glycerinäther $C_6H_6Cl_2O_2$ und der Glycidäther $C_6H_4Br_2$ aus dem Glycerinäther $C_6H_5Br_3$ erhalten. Die entsprechend der Formel $C_6H_6O_4 + A - 2HO$, wo A eine Wasserstoffsäure, zusammengesetzten Glycidäther können sich direct mit Wasser, Säuren oder Alkoholen unter Bildung von Glycerinäthern vereinigen; die der Formel $C_6H_6O_4 + A + A' - 4HO$ (wo A und A' auch Wasserstoffsäuren bedeuten) entsprechend zusammengesetzten Glycidäther zeigen dieses Vereinigungsvermögen mit Wasser, Säuren oder Alkoholen weniger, sind hingegen fähig, mit 2 At. Brom direct zu Verbindungen zusammenzutreten, welche mit den Bromverbindungen des gebromten oder gechlorten Propylens metamer sind. Reboul bespricht weiter noch, wie sich die verschiedenen, den zwei angegebenen allgemeineren Formeln entsprechend zusammengesetzten Glycid-Aetherarten sonst noch, z. B. gegen alkoholische Lösungen der s. g. Alkoholate von Alkalimetallen, verschieden verhalten; wir verweisen bezüglich dessen auf die folgenden specielleren Angaben über das Verhalten der einzelnen von ihm dargestellten Glycid-Aetherarten.

Zunächst beschreibt Reboul die von ihm als *einfach-chlorwasserstoffs. Glycidäther* bezeichnete Substanz $C_6H_5ClO_2$.

Glycerin- u. Glycid-Verbindungen.

Diese ist identisch mit Berthelot's Epichlorhydrin (1); sie entsteht bei der Einwirkung wässeriger Alkalien auf die Glycerin-Aetherart $C_6H_6Cl_2O_2$, welche Berthelot als Dichlorhydrin bezeichnete (2) und die sich auch als zweifach-chlorwasserstoffs. Glycerinäther benennen läfst. Zur Darstellung der letzteren Substanz wählt Reboul das von Berthelot angegebene Verfahren (3) : eine Mischung von 5 Vol. Glycerin (das im Handel vorkommende ist anwendbar; es wird durch Erhitzen, bis ein eingetauchtes Thermometer etwa 170° zeigt, entwässert) mit 4 Vol. krystallisirbarer Essigsäure bei 100° mit Chlorwasserstoffgas zu sättigen, und zu destilliren, wo zwischen 180 und 220° ein aus Dichlorhydrin mit viel Acetodichlorhydrin und wenig Acetochlorhydrin (4) bestehendes Destillat übergeht. Dieses Destillat kann geradezu (das Acetodichlorhydrin wird bei der Einwirkung von Kali zunächst unter Bildung von essigs. Kali zu Dichlorhydrin) zur Darstellung von chlorwasserstoffs. Glycidäther verwendet werden; man setzt zu 500 CC. jenes Destillats die noch laue Lösung von 350 Grm. Aetzkali in möglichst wenig Wasser in kleinen Portionen, unter jedesmaligem Umschütteln und Erkaltenlassen der Flüssigkeit vor neuem Zusatz, nimmt nach 1- bis 2stündigem Stehen der Mischung die aufschwimmende ölige Schichte ab, destillirt diese, sammelt das unter 165° Uebergehende besonders auf und erhält aus ihm durch wiederholte fractionirte Rectification reinen chlorwasserstoffs. Glycidäther. Dieser ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von 1,194 spec. Gew. bei 11°, siedet bei 118 bis 119°, riecht dem Chloroform ähnlich, schmeckt erst süfs und dann brennend; er brennt mit heller rufsender, grün gesäumter Flamme; er ist fast unlöslich in Wasser (eine kleine Menge desselben nimmt er auf und hält es hartnäckig zurück), löslich nach allen Verhältnissen in Alkohol

(1) Jahresber. f. 1855, 627. — (2) Jahresber. f. 1854, 449. — (3) Jahresber. f. 1857, 478. — (4) Vgl. über diese Verbindungen daselbst.

Glycerin- u. Glycid-Verbindungen.

und in Aether. Er ergab die Dampfdichte = 3,21; sie berechnet sich für $C_6H_5ClO_2$ und eine Condensation auf 4 Vol. zu 3,19. Er ist metamer mit dem chlorwasserstoffs. Acroleïn, dem einfach-gechlorten Aceton und dem Propionylchlorür. Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf ihn mit sehr grofser Heftigkeit ein; bei tropfenweisem Zusatz der Säure unter Abkühlen entwickelt sich kein Chlorwasserstoff, die Flüssigkeit wird zähe und es scheint sich eine gepaarte Schwefelsäure zu bilden. Auch Chlorzink wirkt heftig, bei mangelnder Abkühlung unter Chlorwasserstoffentwickelung und Verkohlung der Masse, ein, während bei genügender Abkühlung einfach Vereinigung der beiden Substanzen erfolgt. Der chlorwasserstoffs. Glycidäther giebt bei dem Erhitzen mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit in einem geschlossenen Gefäfse auf 100° neben Chlorammonium eine weifse gummiartige, in Wasser, Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien unlösliche, beim Erhitzen auf Platinblech erst in hoher Temperatur unter Zurücklassung einer kohligen Masse sich zersetzende, beim Erhitzen mit Aetzkali Ammoniak entwickelnde Masse $C_{12}H_{12}ClNO_4$, welche Reboul als der Gleichung: $2\,C_6H_5ClO_2 + 2\,NH_3 = NH_4Cl + C_{12}H_{12}ClNO_4$ gemäfs entstanden und als Berthelot's Hemibromhydramid $C_{12}H_{12}BrNO_4$ (1) analog betrachtet. Bei der Einwirkung von kalter wässeriger Ammoniakflüssigkeit auf chlorwasserstoffs. Glycidäther hingegen verdickt sich derselbe und löst er sich dann allmälig; die Flüssigkeit enthält nach dem Neutralisiren mit Salzsäure Chlorammonium und ein unkrystallisirbares Salz, aus dessen sehr concentrirter Lösung Aetzkali eine bei Zusatz von etwas Wasser sich wieder lösende gummiartige röthliche Base ausscheidet.

Der chlorwasserstoffs. Glycidäther $C_6H_5ClO_2$ vereinigt sich mit Wasserstoffsäuren unter Wärmeentwickelung zu

(1) Jahresber. f. 1856, 601.

Glycerin- u. Glycid-Verbindungen.

Glycerin-Aetherarten. Die Wärmeentwickelung ist schon erheblich beim Schütteln mit rauchender Chlorwasserstoffsäure, heftiger mit rauchender Bromwasserstoffsäure (die deſshalb nur allmälig zugesetzt werden darf) und besonders heftig mit rauchender Jodwasserstoffsäure (jeder zugesetzte Tropfen derselben bringt ein Zischen hervor; Abkühlung mit kaltem Wasser ist nothwendig). Die von der überstehenden überschüssigen Säure getrennte ölige Schichte giebt, nach dem Waschen mit wässerigem kohlens. Natron und Entwässern mittelst Chlorcalciums destillirt, je nach der angewendeten Säure *Dichlorhydrin* (zweifach-chlorwasserstoffs. Glycerinäther, $C_6H_6Cl_2O_2$: Siedepunkt 180°) oder *Bromchlorhydrin* (bromchlorwasserstoffs. Glycerinäther, $C_6H_6ClBrO_2$; farblose ölige, schwach und dem Dichlorhydrin ähnlich riechende, in Wasser wenig lösliche, bei 197° siedende Flüssigkeit von 1,740 spec. Gew. bei 12°) oder *Jodchlorhydrin* (jodchlorwasserstoffs. Glycerinäther, $C_6H_6ClJO_2$; ölartige, fast geruchlose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether leicht lösliche, bei 226° unter theilweiser Zersetzung und Freiwerden von Jod siedende, überhaupt sich leicht etwas färbende Flüssigkeit von 2,06 spec. Gew. bei 10°). Concentrirte wässerige Kalilauge entzieht diesen Verbindungen ClH, BrH oder JH und macht chlorwasserstoffs. Glycidäther $C_6H_5ClO_2$ frei (bei lang andauerndem Erhitzen des Jodchlorhydrins mit verdünnter Kalilauge auf 100° geht die Zersetzung weiter, und neben Chlor- und Jodkalium wird Glycerin gebildet).

Einfach-bromwasserstoffs. Glycidäther $C_6H_5BrO_2$, von Berthelot bereits erhalten und als Epibromhydrin bezeichnet (1), entsteht bei Einwirkung von Alkalien auf Dibromhydrin (zweifach-bromwasserstoffs. Glycerinäther) $C_6H_6Br_2O_2$ (2). Er siedet bei 138 bis 140°. Er vereinigt sich mit rauchender Salzsäure zu Bromchlorhydrin

(1) Jahresber. f. 1856, 600. — (2) Daselbst, 601.

Glycerin- u. Glycid-Verbindungen.

$C_6H_6ClBrO_2$ von den oben angegebenen Eigenschaften (namentlich giebt auch die in letzterer Weise dargestellte Verbindung bei der Einwirkung von wässerigem Kali chlorwasserstoffs. Glycidäther), mit rauchender Jodwasserstoffsäure zu einer stark gefärbten öligen Flüssigkeit, welche sich bei 210⁰ unter reichlicher Entwickelung von Joddämpfen zersetzt und aus welcher sich das Jodbromhydrin $C_6H_6BrJO_2$ nicht im reineren Zustand erhalten liefs.

Einfach-jodwasserstoffs. Glycidäther $C_6H_5JO_2$ läfst sich, da das Dijodhydrin (zweifach-jodwasserstoffs. Glycerinäther) weder durch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure noch durch die von Jodphosphor auf Glycerin darstellbar ist, nicht in ähnlicher Weise wie die entsprechende chlor- oder bromwasserstoffs. Verbindung erhalten. Er bildet sich aber bei 2- bis 3tägigem Erhitzen von chlorwasserstoffs. Glycidäther $C_6H_5ClO_2$ mit Jodkalium in geschlossenem Gefäfse auf 100⁰ (1); wird dem Product etwas Wasser zur Lösung des entstandenen Chlorkaliums und des überschüssigen Jodkaliums zugesetzt, so bleibt eine schwerere Flüssigkeit ungelöst, aus welcher durch Destillation und wiederholte Rectification des zwischen 160 und 180⁰ Uebergegangenen der jodwasserstoffs. Glycidäther rein erhalten wird. Er ist eine leichtbewegliche, ätherartig und etwas an Lauch erinnernd riechende Flüssigkeit von 2,03 spec. Gew. bei 13⁰, unlöslich in Wasser, nach jedem Verhältnifs in Alkohol und in Aether löslich; er vereinigt sich mit Chlorwasserstoffsäure zu derselben Verbindung, die auch aus $C_6H_5ClO_2$ und JH entsteht, mit Bromwasserstoffsäure zu Bromjodhydrin (bromjodwasserstoffs. Glycerinäther), mit Jodwasserstoffsäure zu einem zähen schweren, durch Jod

(1) Wasser mufs hierbei möglichst ausgeschlossen sein, da sonst an der Stelle von $C_6H_5JO_2$ Jodhydrin (einfach-jodwasserstoffs. Glycerinäther) $C_6H_7JO_4$ erhalten wird; die Bildung einer kleinen Menge der letzteren, sich über 180⁰ unter Freiwerden von Jod zersetzenden Verbindung ist nicht wohl zu vermeiden.

Glycerin- u. Glycid-Verbindungen.

stark gefärbten, wahrscheinlich Dijodhydrin (zweifach-jodwasserstoffs. Glycerinäther) $C_6H_6J_2O_2$ einschliefsenden Körper.

Zweifach-wasserstoffs. Glycidätherarten lassen sich nicht nach gewöhnlichen Arten der Darstellung der Wasserstoffsäure-Aetherarten erhalten; einfach-chlorwasserstoffs. Glycidäther $C_6H_5ClO_2$ giebt z. B. bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid nicht den zweifach-chlorwasserstoffs. Glycidäther $C_6H_4Cl_2$, sondern Trichlorhydrin (dreifach-chlorwasserstoffs. Glycerinäther) $C_6H_5Cl_3$ (1) ($C_6H_5ClO_2 + PCl_5 = C_6H_5Cl_3 + PO_2Cl_3$). Wird aber Trichlorhydrin mit Stücken von festem Kalihydrat gelinde erwärmt, wo unter Wärmeentwickelung und heftiger Reaction sich Chlorkalium bildet und in die Vorlage Wasser und eine eine untere Schichte bildende Flüssigkeit übergehen, letztere durch Schütteln mit Schwefelsäure, die mit dem halben Volum Wasser verdünnt ist, von etwas einfach-chlorwasserstoffs. Glycidäther befreit und der Destillation unterworfen, so läfst sich der *zweifach-chlorwasserstoffs. Glycidäther* $C_6H_4Cl_2$ als eine bei 101 bis 102° (unter theilweiser Zersetzung) siedende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether nach jedem Verhältnisse lösliche Flüssigkeit von durchdringend ätherartigem, schwach an Lauch erinnerndem Geruch und 1,21 spec. Gew. bei 20° erhalten (2). Derselbe ist metamer mit dem zweifach-gechlorten Propylen und dem Acroleïnchlorid (S. 305). Er vereinigt sich nicht in der Kälte, wohl aber bei 100° langsam mit Wasserstoffsäuren zu Glycerin-Aetherarten, auch bei der letzteren Temperatur nicht mit Wasser oder Alkoholen. — Bei der Einwirkung von Phosphorsuperbromid auf einfach-chlor-

(1) Jahresber. f. 1857, 477. Reboul macht auch noch bezüglich der Darstellung dieser Verbindung verschiedene Angaben, namentlich dafs man an der Stelle von Phosphorsuperchlorid auch Phosphorchlorür anwenden kann. — (2) Nach Reboul's Vermuthung ist diese Substanz identisch mit Berthelot's Epidichlorhydrin (Jahresber. f. 1857, 477).

Glycerin- u. Glycin-Verbindungen.

wasserstoffs. Glycidäther $C_6H_5ClO_2$ bildet sich Chlorhydrodibromhydrin $C_6H_5Br_2Cl$ (1), welches durch Zerstören des Phosphoroxybromids mittelst kalten Wassers und Rectificiren als eine bei 202 bis 203° siedende Flüssigkeit von 2,085 spec. Gew. bei 9° erhalten wird. Dieser Körper wird durch Kalilauge, selbst durch concentrirte und in der Hitze, nicht angegriffen, aber bei gelindem Erwärmen mit festem Kalihydrat erfolgt unter Wärmeentwickelung heftige Einwirkung, und neben Wasser destillirt eine in der Vorlage eine untere Schichte bildende Flüssigkeit über, welche so wie für $C_6H_4Cl_2$ eben angegeben gereinigt, den *chlorbromwasserstoffs. Glycidäther* C_6H_4ClBr als eine der Verbindung $C_6H_4Cl_2$ ähnlich riechende, farblose aber am Lichte sich gelb färbende, bei 126 bis 127° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit von 1,69 spec. Gew. bei 14° giebt, die bei zweitägigem Erhitzen mit Wasser auf 100° nicht bemerkbar verändert, durch Natrium nicht in der Kälte, aber beim Erhitzen langsam unter Bildung von Bromnatrium angegriffen wird. — Durch Behandlung von Tribromhydrin (dreifach-bromwasserstoffs. Glycerinäther) $C_6H_5Br_3$ (2) mit festem Kalihydrat (dabei bildet sich auch eine kleine Menge Acroleïn), Destilliren des dabei übergegangenen schweren Oels und Rectificiren des bei dieser Destillation unter 156° Uebergegangenen wird der *zweifach-bromwasserstoffs. Glycidäther* $C_6H_4Br_2$ erhalten; er ist eine in Wasser unlösliche, bei 151 bis 152° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit von deutlich lauchartigem Geruch und dem spec. Gew. 2,06 bei 11°. — Zweifach-jodwasserstoffs. Glycidäther liefs sich nicht darstellen.

Die zweifach-wasserstoffs. Glycidäther vereinigen sich direct mit 2 At. Brom. Durch Zusatz des letzteren (jeder Tropfen bringt Zischen hervor), bis röthliche Färbung beginnt, wird $C_6H_4Cl_2$ zu $C_6H_4Cl_2Br_2$ (bei 220 bis 221° sie-

(1) Jahresber. f. 1857, 476. — (2) Jahresber. f. 1856, 602.

Glycerin- u. Glycid-Verbindungen.

dende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von 2,10 spec. Gew. bei 13°); und ebenso wird C_6H_4ClBr zu $C_6H_4ClBr_3$ (unter geringer Entwickelung von Bromwasserstoffsäure bei 238° siedend; spec. Gew. 2,39 bei 14°) und $C_6H_4Br_2$ zu $C_6H_4Br_4$ (gleichfalls unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure bei 250 bis 252° siedend; spec. Gew. 2,64). — Alkoholische Ammoniakflüssigkeit wirkt auf $C_6H_4Br_2$ schon in der Kälte langsam, vollständig bei mehrstündigem Erhitzen in geschlossener Röhre auf 100° ein, unter Bildung von Bromammonium und Simpson's Dibromallylamin (1) ($2C_6H_4Br_2 + 3NH_3 = (C_6H_4Br)_2HN + 2NH_4Br$; aus dem Product der Einwirkung scheidet sich nach Verjagen des Alkohols im Wasserbad bei Versetzen des Rückstands mit Wasser zur Lösung des Bromammoniums die Base als ölige Flüssigkeit aus).

Ferner untersuchte Reboul die *Einwirkung von Sauerstoffsäuren, Wasser und Alkoholen auf einfach-wasserstoffs. Glycidäther*. Diese Einwirkungen gehen erst bei höherer Temperatur vor sich; es bilden sich dabei Glycerin-Aetherarten. Nach mehrstündigem Erhitzen einer Mischung gleicher Volume Essigsäure $C_4H_4O_4$ und einfach-chlorwasserstoffs. Glycidäther $C_6H_5ClO_2$ in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° hat sich viel Acetochlorhydrin (essig-chlorwasserstoffs. Glycerinäther) $C_{10}H_9ClO_6$ (2), durch fractionirte Destillation abscheidbar, gebildet. — Bei 36stündigem Erhitzen von chlorwasserstoffs. Glycidäther $C_6H_5ClO_2$ mit seinem halben Volum Wasser in zugeschmolzener Röhre auf 100° vereinigen sich beide zu einer Flüssigkeit, welche viel Chlorhydrin (einfach-chlorwasserstoffs. Glycerinäther) $C_6H_7ClO_4$ enthält (dieses bildet hauptsächlich das bei der Destillation des Productes zwischen 220 und 240° Uebergehende), aufserdem auch, in dem Mafse mehr als bei höherer Temperatur operirt wurde, Dichlorhydrin $C_6H_6Cl_2O_2$

(1) Jahresber. f. 1858, 346. — (2) Jahresber. f. 1857, 478.

Glycerin- u. Glycid-Verbindungen.

und Glycerin $C_6H_8O_6$ (gebildet nach der Gleichung : $2C_6H_5ClO_2 + 4HO = C_6H_6Cl_2O_2 + C_6H_8O_6$ oder : $C_6H_7ClO_4 + 2HO = C_6H_8O_6 + HCl$ u. $C_6H_5ClO_2 + HCl = C_6H_6Cl_2O_2$).

Die Einwirkung von Alkoholen auf einfach-wasserstoffs. Glycidäther, z. B. $C_6H_5ClO_2$, erfolgt erst bei mehrstündigem Erhitzen in geschlossenen Gefäſsen auf etwa 200°. Dabei findet directe Vereinigung statt, z. B. mit Amylalkohol $C_{10}H_{12}O_2$ zu Amyl-chlorwasserstoffs. Glycerinäther $C_6H_6(C_{10}H_{11})ClO_4$, gleichzeitig aber auch secundäre Bildung anderer Glycerinäther, z. B. entsprechend der Gleichung $2C_6H_5ClO_2 + 2C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_6Cl_2O_2$ (Dichlorhydrin) $+ C_6H_6(C_{10}H_{11})_2O_6$ (Diamyl-Glycerinäther). Die 1 At. Alkoholradical und 1 At. Chlor enthaltenden Glycerinäther werden bei Einwirkung wässeriger Alkalien durch Abgabe von ClH zu Glycidäthern, $C_6H_6(C_{10}H_{11})ClO_4$ z. B. zu Amyl-Glycidäther $C_6H_5(C_{10}H_{11})O_4$, welche wiederum sich direct mit 1 At. Wasserstoffsäure unter Regenerirung eines Glycerinäthers vereinigen. — Wird ein Gemisch gleicher Volume von einfach-chlorwasserstoffs. Glycidäther und Amylalkohol 10 bis 12 Stunden lang in geschlossener Röhre auf 220° erhitzt, die ölartiger und gelblich gewordene Flüssigkeit destillirt, das zwischen 225 und 260° Uebergehende, welches Amyl-chlorwasserstoffs. Glycerinäther enthält, mit überschüssiger siedender concentrirter Kalilauge geschüttelt, das nach Zusatz von Wasser von der Lösung des hierbei gebildeten Chlorkaliums getrennte Oel destillirt und das zwischen 180 und 220° Uebergegangene mehrmals rectificirt, so erhält man den *Amyl-Glycidäther* $C_6H_5(C_{10}H_{11})O_4$ als eine leichtbewegliche, in Wasser unlösliche, bei 188° siedende, entzündliche und mit heller Flamme brennende, nach reifen Quitten riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,90 bei 20°. Durch Schütteln derselben mit rauchender Chlorwasserstoffsäure wird sie zu *Amyl-chlorwasserstoffs. Glycerinäther* $C_6H_6(C_{10}H_{11})ClO_4$, einer bei 235° siedenden, in Wasser unlöslichen öligen

Glycerin- u. Glycid-Verbindungen.

Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,0 bei 20⁰; ebenso vereinigt sich der Amyl-Glycidäther auch direct mit Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure (die mit letzterer Säure unter besonders heftiger Einwirkung entstehende Verbindung ist eine schwere, abstofsend riechende, nicht unzersetzt flüchtige Flüssigkeit). Bei mehrstündigem Erhitzen gleicher Volume Amyl-Glycidäther und Wasser in zugeschmolzener Röhre auf 200⁰ bilden sich zwei Schichten, deren obere beträchtlichere, nach dem Schütteln mit wässerigem kohlens. Kali (zur Entziehung von Wasser) destillirt und wiederholt rectificirt, den *Amyl-Glycerinäther* $C_6H_7(C_{10}H_{11})O_6$ als farblose dickliche, mit heller Flamme brennende, bei 260 bis 262⁰ siedende Flüssigkeit von 0,98 spec. Gew. bei 20⁰ giebt, welche in Wasser löslich (1 Vol. des Amyl-Glycerinäthers mischt sich mit 2 Vol. Wasser, nicht mit mehr), mit Aether nach jedem Verhältnisse mischbar ist. — Bei der Einwirkung von Aethylalkohol auf einfach-chlorwasserstoffs. Glycidäther ist die secundäre Reaction (vgl. S. 463) erheblicher. Bei 10stündigem Erhitzen einer Mischung gleicher Volume beider Körper in geschlossener Röhre auf 180⁰ entsteht unter einer $^1/_6$ des ursprünglichen Volums betragenden Contraction eine ölartige, pfefferartig riechende Flüssigkeit, welche gröfstentheils bei 188 bis 189⁰ übergeht, aber dieses Destillat ist eine Mischung mehrerer, nahezu bei derselben Temperatur siedender und defshalb nicht zu trennender Substanzen, nämlich von Dichlorhydrin (zweifach-chlorwasserstoffs. Glycerinäther; Siedep. 180⁰), Aethyl-chlorwasserstoffs. Glycerinäther (188⁰) und Diäthyl-Glycerinäther (193⁰). Mit heifser concentrirter Kalilauge giebt diese Flüssigkeit unter Bildung von Chlorkalium ein ätherartig riechendes, gröfstentheils bei 126 bis 130⁰ übergehendes Oel, *Aethyl-Glycidäther*, welchem viel chlorwasserstoffs. Glycidäther beigemischt ist. Mittelst alkoholischer Kalilösung von dieser Beimischung möglichst befreit ist der Aethyl-Glycidäther eine leichtbewegliche, schwach und angenehm äther-

Glycerin- u. Glycid-Verbindungen.

artig riechende, bei 128 bis 129° siedende Flüssigkeit von nahezu gleichem spec. Gew. wie das des Wassers; er ist löslich in dem 4- bis 5 fachen Volum kalten Wassers, etwas löslicher in heifsem (Chlorcalcium scheidet ihn aus der wässerigen Lösung ab); er vereinigt sich mit Chlorwasserstoffsäure (der *Aethyl-chlorwasserstoffs. Glycerinäther* ist eine bei 188° siedende, pfefferartig und stechend riechende, in Wasser unlösliche, in Chlorwasserstoffsäure etwas lösliche, brennbare Flüssigkeit), auch mit Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure.

Bei Zusatz von Amyl-chlorwasserstoffs. Glycerinäther zu Natriumalkoholat tritt Temperaturerhöhung ein und Chlornatrium und *Aethylamyl-Glycerinäther* $C_6H_6(C_{10}H_{11})(C_4H_5)O_6$ (= $C_6H_6(C_{10}H_{11})ClO_4 + C_4H_5NaO_2 - NaCl$) bilden sich; letzterer läfst sich durch Zusatz von Wasser zu dem Einwirkungsproduct und Rectificiren der aufschwimmenden Flüssigkeit isoliren und ist eine bei 238 bis 240° siedende, in Wasser unlösliche, mit heller Flamme brennende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,92; er bildet sich auch bei der Einwirkung von Aethyl-chlorwasserstoffs. Glycerinäther auf die Natriumverbindung des Amylalkohols. — Glycerinäther mit 2 At. desselben Alkoholradicals lassen sich in entsprechender Weise ($C_6H_6(C_{10}H_{11})_2O_6$ z. B. aus $C_6H_6(C_{10}H_{11})ClO_4$ und $C_{10}H_{11}NaO_2$) erhalten, vortheilhafter jedoch durch die Einwirkung von Natriumalkoholaten auf die Glycerinäther mit 2 oder die Glycidäther mit 1 At. Chlor. Dichlorhydrin $C_6H_6Cl_2O_2$ wirkt auf $C_{10}H_{11}NaO_2$ sehr lebhaft ein; die bei Zusatz von Wasser zum Lösen des gebildeten Chlornatriums aufschwimmende Flüssigkeit giebt durch Destillation und Rectification des zwischen 275 und 290° Uebergegangenen den *Diamyl-Glycerinäther* $C_6H_6(C_{10}H_{11})_2O_6$ (= $C_6H_6Cl_2O_2 + 2\,C_{10}H_{11}NaO_2 - 2\,NaCl$) als eine bei 272 bis 274° siedende, in Wasser unlösliche, stark riechende Flüssigkeit von 0,907 spec. Gew. bei 9°, welche durch Kali nicht angegriffen wird, mit Chlorwasserstoffsäure in geschlossenen Gefäfsen auf 100° erhitzt Chlor-

Glycerin- u. Glycid Verbindungen.

amyl bildet. Durch Anwendung von $C_4H_5NaO_2$ an der Stelle von $C_{10}H_{11}NaO_2$ wurde in entsprechender Weise *Diäthyl-Glycerinäther* $C_6H_6(C_4H_5)_2O_6$, Berthelot's Diäthylin (1), erhalten, dessen Dampfdichte = 5,22 gefunden wurde (sie berechnet sich = 5,14). — Dieselben Producte, wie das Dichlorhydrin, giebt mit den Natriumalkoholaten auch der einfach-chlorwasserstoffs. Glycidäther $C_6H_5ClO_2$; der z. B. bei der Einwirkung auf $C_{10}H_{11}NaO_2$ unter Bildung von NaCl wohl zuerst entstehende Glycidäther $C_6H_5(C_{10}H_{11})O_4$ vereinigt sich sofort mit dem die Verbindung $C_{10}H_{11}NaO_2$ stets begleitenden freien Amylalkohol $C_{10}H_{12}O_2$ zu Diamyl-Glycerinäther $C_6H_6(C_{10}H_{11})_2O_6$.

Glycerin-Aetherarten mit 1 At. Alkoholradical bilden sich bei der Einwirkung von Chlorhydrin (einfach-chlorwasserstoffs. Glycerinäther) $C_6H_7ClO_4$ auf die Natriumverbindungen der Alkohole. Setzt man Chlorhydrin zu Natriumalkoholat $C_4H_5NaO_2$, verjagt aus der resultirenden Masse den überschüssigen Alkohol durch Erhitzen auf 200°, setzt zu dem Rückstand Wasser und dann kohlens. Kali, schüttelt mit Aether, verjagt aus der ätherischen Lösung den Aether im Wasserbad und unterwirft das Rückständige wiederholter fractionirter Destillation, so erhält man den *Aethyl-Glycerinäther* $C_6H_7(C_4H_5)O_6$ (= $C_6H_7ClO_4 + C_4H_5NaO_2 - NaCl$) als eine bei 225 bis 230° siedende, in Wasser lösliche und davon durch kohlens. Kali abscheidbare ölige Flüssigkeit.

Auf das Trichlorhydrin (dreifach-chlorwasserstoffs. Glycerinäther) $C_6H_5Cl_3$ wirken die Natriumverbindungen von Alkoholen nicht anders wie ätzende Alkalien; es entsteht keine Glycerin-Aetherart mit 3 At. Alkoholradical, sondern ein Glycidäther ($C_6H_4Cl_2$), welcher dann noch weiter auf überschüssiges Natriumalkoholat einwirkt.

(1) Jahresber. f. 1854, 450.

Glycerin- u. Glycid-Verbindungen.

Eine mercaptanartige Verbindung $C_6H_6S_2O_2$ wird erhalten durch tropfenweisen Zusatz von einfach-chlorwasserstoffs. Glycidäther $C_6H_5ClO_2$ zu alkoholischer Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium bis zur Entfärbung derselben, Abdestilliren des gröfseren Theils des Alkohols und Zusatz von Wasser zum Rückstand; die sich abscheidende schwere zähe Flüssigkeit wird, nach mehrmaligem Waschen einige Tage stehen gelassen, zu einem durchscheinenden elastischen Körper, welcher einen schwachen unangenehmen Geruch hat, in Wasser und in Aether unlöslich, in Alkohol etwas löslich ist, und in dieser Lösung mit essigs. Blei einen weifsen, mit essigs. Kupfer einen grünlichgelben Niederschlag giebt; durch Salzsäure wird derselbe auch in der Hitze nicht verändert.

Reboul bespricht noch die Zulässigkeit, wie die Glycerin-Aetherarten von Glycerin $C_6H_8O_6$, so die s. g. Glycid-Aetherarten von Glycid $C_6H_6O_4$ abzuleiten (1), und die erfolglosen Versuche, die letztere Substanz durch Behandlung von Chlorhydrin $C_6H_7ClO_4$ mit wässerigem Kali (dabei bildet sich Glycerin) oder Quecksilber- oder Bleioxyd (Einwirkung erfolgt erst bei stärkerem Erhitzen in geschlossenen Röhren, und dann tritt Explosion ein) oder Baryt (hierbei ergaben sich zweifelhafte Resultate) zu isoliren.

---

(1) Erlenmeyer (Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 787) tritt der Auffassungsweise entgegen, dafs die s. g. Glycidverbindungen von einem zweiatomigen Alkohol $C_6H_6O_4 = \left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ abzuleiten seien; nach seiner Ansicht lassen sich die verschiedenen von Reboul dargestellten Verbindungen einfacher herleiten und leichter verstehen, wenn man das s. g. Glycid als $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)'''\\H\end{matrix}\right\}O_4$, als zu dem gewöhnlichen Glycerin $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ in demselben Verhältnisse stehend wie die Monometaphosphorsäure $\left.\begin{matrix}(PO_2)'''\\H\end{matrix}\right\}O_4$ zur gewöhnlichen Phosphorsäure $\left.\begin{matrix}(PO_2)'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$, be-

Steinöl.

Bussenius und Eisenstuck (1) haben Untersuchungen über einige Derivate des Petrols, eines im Steinöl von Sehnde bei Hannover vorkommenden Kohlenwasserstoffs, veröffentlicht. Bei der genannten Localität wird ein Erdöl gewonnen, das in Schachten auf dem sich hier zugleich ansammelnden Wasser aufschwimmt; es ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich dünnflüssig, grünbräunlich, unangenehm riechend, und enthält neben mehreren flüssigen Verbindungen auch Paraffin in ziemlicher Menge. Aus diesem rohen Erdöl wird durch Destillation mit Wasserdämpfen von 4 bis 5 Atm. Druck das Steinöl gewonnen, welches das Material zu der zu besprechenden Untersuchung abgab. Aus dem Steinöl wurde durch fractionirte Destillation das unterhalb 180° Siedende abgeschieden; dieses besteht aus einer Reihe homologer Kohlenwasserstoffe (vgl. S. 471 ff.) und einem als Petrol bezeichneten (nicht isolirten) Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{10}$. Letzterer liefs sich nicht durch fractionirte Destillation abscheiden, giebt aber bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure eine krystallisirbare Nitroverbindung. In eine mit Vorlage versehene tubulirte Retorte wurden 2 Th. Schwefelsäure, 1 Th. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und 2 Th. der unterhalb 180° übergegangenen Portion des Steinöls behutsam geschichtet; nach 24 Stunden war die Einwirkung, die bei rascherem Mischen unter sehr beträchtlicher Erhitzung statt hat, ruhig verlaufen, und zwischen der Säure und dem Oel hatte sich die weifse krystallinische Nitroverbindung abgeschieden. Diese krystallinische Masse wurde nach dem Abtropfenlassen von Säure und öliger

trachtet, und den s. g. einfach-chlorwasserstoffs. Glycidäther als $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)\\Cl\end{matrix}\right\}O_2$, den s. g. zweifach-chlorwasserstoffs. Glycidäther als $(C_6H_4Cl)Cl$, d. i. als Chlorallylchlorür. — (1) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 151; im Ausz. J. pr. Chem. LXXX, 339; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 330; Chem. Centr. 1860, 360; Rép. chim. pure II, 176.

Steinöl.

Flüssigkeit (1) durch Waschen mit Wasser und Behandlung mit lauem Weingeist gereinigt, und aus Weingeist umkrystallisirt. Bei dem Abkühlen einer heifs bereiteten weingeistigen Lösung schieden sich gröfsere Nadeln und flockige Krystalle, letztere vorzugsweise bei niedrigeren Temperaturen, aus; durch wiederholtes fractionirtes Krystallisiren wurde, als das unterhalb 40° Auskrystallisirende, *Trinitropetrol* $C_{16}H_7(NO_4)_3$ erhalten, während das bei höherer Temperatur Auskrystallisirende einen etwas gröfseren Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt ergab. Das Trinitropetrol schmilzt bei 162° und erstarrt bei 135 bis 140°; es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, Benzol und kaltem Weingeist, leichter in (der 16fachen Menge) kochendem Weingeist. Es wird durch eine Gemische von Eisenfeile und Essigsäure angegriffen, doch ohne Bildung krystallisirbarer oder leicht rein darzustellender Verbindungen; mit weingeistiger Schwefelammoniumlösung giebt es zwei Verbindungen, deren eine als *Nitropetroldiamin* bezeichnete deutlich basische Eigenschaften besitzt. Als das Trinitropetrol in einer Retorte mit weingeistiger Schwefelammoniumlösung übergossen und in das Gemische unter einiger Erwärmung Schwefelwasserstoff geleitet wurde, schied sich nach einiger Zeit plötzlich viel Schwefel und ein grofser Theil des Nitropetroldiamins in Krystallen ab, von welchen das überschüssige Schwefelammonium und der Weingeist möglichst abdestillirt wurden; durch Ausziehen des Rückstandes mit kochendem Weingeist, Lösen des aus dieser Lösung Auskrystallisirenden in ver-

(1) Diese ölige Flüssigkeit hinterliefs, nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mittelst Chlorcalcium rectificirt, einen dicklichen gelben Rückstand, aus welchem sich perlmutterglänzende Krystallblättchen absetzten, welche einmal den Schmelzpunkt 155 bis 156° und eine der Formel $C_{18}H_9(NO_4)_3$ sich nähernde Zusammensetzung ergaben, wonach sie die dem Trinitropetrol nächst höhere homologe Verbindung wären; sie verhalten sich auch gegen Schwefelammonium ganz ähnlich wie das Trinitropetrol.

Steinöl. dünnter Salzsäure (1) und Ausfällen der filtrirten Lösung mittelst Ammoniak, Wiederholen dieses Lösens und Fällens und Umkrystallisiren aus Weingeist wurde das Nitropetroldiamin rein erhalten. Dasselbe krystallisirt in langen orangerothen monoklinometrischen Prismen, ist nicht in Wasser, schwierig in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Weingeist löslich, beginnt gegen 210° zu sublimiren, schmilzt bei 215° (die geschmolzene Masse erstarrt bei derselben Temperatur krystallinisch) und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Abscheidung von Kohle; seine Zusammensetzung ist $C_{16}H_{11}N_3O_4 = C_{16}H_7(NO_4), H_4, N_2$. Das Nitropetroldiamin verbindet sich mit Schwefelsäure nach drei Verhältnissen : eine Verbindung $C_{16}H_{11}N_3O_4, S_2H_2O_8$ wird in der Art erhalten, daſs man verdünnte Schwefelsäure zu der mit Wasser zum Kochen erhitzten Base bis zur vollständigen Lösung setzt und erkalten läſst, wo ziemlich groſse, dem monoklinometrischen System angehörige sechsseitige Prismen auskrystallisiren, die durch Wasser zersetzt werden; aus der Mutterlauge von dem vorhergehenden Salz krystallisirte beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure das Salz $C_{16}H_{11}N_3O_4, 2 S_2H_2O_8 + 4 HO$ (das Krystallwasser entweicht bei 100°) in groſsen durchsichtigen Tafeln, welche, wie auch das vorhergehende Salz, bei dem Umkrystallisiren aus heiſsem Wasser basische Verbindungen geben; wird die freie Base mit nur so viel verdünnter Schwefelsäure gekocht, daſs ein Theil ungelöst bleibt, und

(1) Ungelöst blieb eine orangegelbe krystallinische Substanz, welche in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren unlöslich, in heiſsen concentrirten Säuren löslich ist und aus diesen Lösungen durch Wasser wieder pulverförmig abgeschieden wird, sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nur wenig löst, bei 191 bis 192° schmilzt und nur in geringer Menge sublimirt. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{18}H_{10}N_3O_9$; die durch Ueberleiten von trockenem salzs. Gas entstehende weiſse Verbindung, welche an der Luft wie auch bei der Einwirkung von Wasser und anderen Flüssigkeiten die Säure leicht abgiebt, scheint $C_{18}H_{10}N_3O_9$, HCl zu sein.

Steinöl.

die Lösung heifs filtrirt, so erstarrt letztere zu einer aus kleinen gelblichen Krystallblättchen $2 C_{16}H_{11}N_3O_4$, $S_2H_2O_8$ + 4HO (das Krystallwasser entweicht bei 110°) bestehenden Masse. Als Nitropetroldiamin mit Wasser und so viel Salzsäure, dafs ein Theil der Base ungelöst blieb, erhitzt wurde, gab das Filtrat beim Verdunsten über Schwefelsäure Krystalle $C_{16}H_{11}N_3O_4$, HCl; aus einer Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure krystallisirte ein Salz $C_{16}H_{11}N_3O_4$, 2HCl, und aus einer solchen Lösung nach Zusatz von Platinchlorid bei dem Verdunsten über Schwefelsäure das Doppelsalz $C_{16}H_{11}N_3O_4$, 2HCl, $2 PtCl_2$ + 6HO in goldgelben sechsseitigen mikroscopischen Tafeln, die in Salzsäure leicht löslich sind, von Wasser unter Abscheidung der freien Base zersetzt werden, unter 100° das Krystallwasser, etwas über 100° auch Salzsäure verlieren. Bei längerem Erhitzen des Nitropetroldiamins mit Jodäthyl in einer siedenden Lösung von salpeters. Natron entsteht jodwasserstoffs. Triäthylnitropetroldiamin $C_{16}H_7(NO_4)$, $(C_4H_5)_3H$, N_2, HJ, welches durch Umkrystallisiren des festen Theils des Einwirkungsproductes aus heifsem Wasser in Form rother rhombischer Prismen mit Pyramidenflächen erhalten wird; das freie *Triäthylnitropetroldiamin* wird aus der salzs. Lösung dieses jodwasserstoffs. Salzes durch Ammoniak in citrongelben Schuppen gefällt, ist löslich in Weingeist und in Aether und scheidet sich bei dem Verdunsten dieser Lösungen in Oeltröpfchen ab, die erst nach langer Zeit krystallinisch erstarren; die salzs. Lösung des Triäthylnitropetroldiamins gab auf Zusatz von Platinchlorid ein goldgelbes Platindoppelsalz $C_{16}H_7(NO_4)$, $(C_4H_5)_3H$, N_2, HCl, $PtCl_2$ in büschelförmig gruppirten feinen Nadeln. Durch Zersetzung des Nitropetroldiamins mit salpetriger Säure wurden nur braune harzige Producte erhalten, die sich zu weiterer Untersuchung nicht eigneten.

Eisenstuck (1) hat auch die Kohlenwasserstoffe, welche

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 169; im Ausz. J. pr. Chem. LXXX,

Steinöl. in dem unter 180° siedenden Antheil des Steinöls von Sehnde bei Hannover als Hauptbestandtheil, neben dem Petrol, enthalten sind, untersucht. Das Steinöl wurde zur Entfernung des Petrols als Trinitropetrol in der oben angegebenen Weise mit Salpeterschwefelsäure behandelt, das Unangegriffene (1) mit Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und oft wiederholter fractionirter Destillation, wobei die von 5 zu 5° übergehenden Portionen besonders aufgesammelt wurden, unterworfen. Flüssigkeiten von constantem Siedepunkt wurden jedoch nicht erhalten. Für die zwischen 75 und 130° siedenden Portionen (von 70 bis 75° ging nur sehr wenig über) wurde untersucht das spec. Gew. (von 0,714 bis 0,744 bei 0° steigend), die Ausdehnung durch die Wärme, die Zusammensetzung (der Kohlenstoffgehalt variirte zwischen 84,5 und 85,0 pC., der Wasserstoffgehalt zwischen 15,7 und 15,3 pC.), die Dampfdichte (von 3,23 bis 4,40 steigend). Eisenstuck schliefst aus den Dampfdichtebestimmungen und den Elementaranalysen, dafs die Kohlenwasserstoffe des Steinöls entweder nach der allgemeinen Formel C_nH_{n+2} zusammengesetzt und dann wahrscheinlich die dem Aethyl homologen s. g. freien Alkoholradicale, oder dafs sie nach der allgemeinen Formel C_nH_n zusammengesetzt und dem Aethylen homolog seien. Durch Vergleichung der Eigenschaften dieser verschiedenen Arten von Kohlenwasserstoffen mit den von ihm untersuchten, und nach den Resultaten einiger Versuche über Verbindungen der letzteren mit Pikrinsäure (2) und Chlorsub-

337; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 328; Chem. Centr. 1860, 365; Rép. chim. pure II, 176. — (1) Diese Kohlenwasserstoffe werden, selbst bei wochenlangem Erhitzen, von einer Mischung aus Salpeter- und Schwefelsäure nicht angegriffen. — (2) Mit Pikrinsäure bilden diese Kohlenwasserstoffe verschiedene, an der Luft und über Schwefelsäure sich zersetzende Verbindungen. Die zwischen 120 und 125° siedende Portion, worin $C_{16}H_{16}$ und $C_{18}H_{18}$ anzunehmen, gab einmal eine körnige Ver-

Steinöl.

stitutionsproducte (1), kommt Eisenstuck zu dem Resultat, dafs der Hauptbestandtheil der unterhalb 180° siedenden Portion des Steinöls von Kohlenwasserstoffen C_nH_n ausgemacht wird.

H. Uelsmann (2), welcher weitere Versuche mit den von Eisenstuck dargestellten, bei 135 bis 140° und 140 bis 145° siedenden Portionen des Steinöls ausführte, kommt im Gegentheil zu dem Resultat, dafs die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen C_nH_{n+2} in denselben wahrscheinlicher sei. Die Bestimmungen der Zusammensetzung und der Dampfdichte dieser Portionen sprachen für die Formel $C_{18}H_{20}$. Die bei 140 bis 145° siedende Portion gab, auf Wasser schwimmend im zerstreuten Tageslichte mit Chlor behandelt, eine Flüssigkeit, die sich durch fractionirte Destillation namentlich in einen bei 170 bis 175° und einen bei 200 bis 210° siedenden Antheil zerlegen liefs; der erstere ergab eine der Formel $C_{18}H_{19}Cl$, der letztere eine der Formel $C_{36}H_{37}Cl_3$ entsprechende Zusammensetzung; durch die Behandlung mit Natrium gaben beide chlorhaltige Producte ein bei 135 bis 142° destillirendes, der Formel $C_{18}H_{18}$ entsprechend zusammengesetztes,

bindung welche 8, einmal eine blätterige Verbindung welche 4 At. Pikrinsäure auf 1 At. $C_{18}H_{18}$ zu enthalten schien. — (1) Die zwischen 110 und 115° siedende Portion der Kohlenwasserstoffe, worin $C_{16}H_{16}$ anzunehmen, gab durch Behandlung mit Chlor bei 150 bis 200° siedende chlorhaltige Substanzen, die Gemische der Verbindungen $C_{16}H_{15}Cl$ und $C_{16}H_{16}Cl_2$ zu sein schienen, und etwas bei noch höherer Temperatur siedendes Product, in welchem eine höher gechlorte Verbindung enthalten zu sein schien. Diese Chlorverbindungen wurden bei anhaltendem Kochen mit weingeistiger Kalilösung zersetzt, unter Bildung von Substanzen, die noch Chlor und aufserdem Sauerstoff enthielten; durch Natrium liefs sich ihnen der ganze Chlorgehalt entziehen, und dabei resultirte eine zwischen 100 und 130° übergehende, anscheinend entsprechend der Formel C_nH_n zusammengesetzte Flüssigkeit. Phosphorsuperchlorid wirkt auf die Kohlenwasserstoffe des Steinöls ebenso ein wie Chlor. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXIV, 279; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXII, 61; Chem. Centr. 1860, 638; Rép. chim. pure II, 461.

Steinöl. farbloses dünnflüssiges Oel von 0,741 respect. 0,760 spec. Gew. bei 14° und 4,39 respect. 4,69 Dampfdichte. Phosphorsuperchlorid gab mit der bei 135 bis 140° siedenden Portion des Steinöls auch eine, bei 175 bis 180° siedende, Flüssigkeit, deren Zusammensetzung der Formel $C_{36}H_{37}Cl_3$ sich näherte, und diese Flüssigkeit mit Natrium den bei 135 bis 140° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{18}$ (spec. Gew. 0,741 bei 14°; Dampfdichte = 4,29 u. 4,38 gefunden). Durch dreitägiges Erhitzen der Flüssigkeit $C_{18}H_{19}Cl$ mit weingeistiger Kalilösung in zugeschmolzener Röhre in siedender gesättigter Lösung von salpeters. Natron wurde sie (unvollständig) unter Bildung des Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{18}$ zersetzt; als der Antheil der bei dieser Zersetzung resultirenden Flüssigkeit, welcher oberhalb 135° siedete, noch einmal 48 Stunden lang mit weingeistiger Kalilösung erhitzt wurde, bildete sich ein zwischen 145 und 150° siedendes, ätherisch riechendes, noch etwas Chlor aber auch etwas Sauerstoff enthaltendes Product. Die entsprechend der Formel $C_{36}H_{37}Cl_3$ zusammengesetzte Flüssigkeit wurde durch Kochen mit weingeistiger Kalilösung, so dafs das Verdampfende zurückflofs, zu einem bei 190 bis 195° siedenden Oel $C_{36}H_{36}Cl_2$, und letzteres bei dem Erhitzen mit weingeistiger Kalilösung in zugeschmolzener Röhre in. siedender Lösung von salpeters. Natron zu einer bei 150 bis 155° siedenden Flüssigkeit, welche Uelsmann als eine Mischung von $C_{36}H_{36}Cl_2$ und $C_{36}H_{36}O_2$ betrachtet. Durch Behandlung der bei 135 bis 140° siedenden Portion des Steinöls mit Chlor und fractionirte Rectification des über 210° siedenden Theiles des Productes wurde eine bei 225 bis 230° siedende Flüssigkeit erhalten, welche Uelsmann als hauptsächlich aus $C_{18}H_{18}Cl_2$ bestehend betrachtet; diese gab bei längerem Erhitzen mit weingeistiger Kalilösung in zugeschmolzener Röhre ein zwischen 145 und 150° siedendes Oel, welches Uelsmann nach seinen Analysen als eine Mischung von $C_{18}H_{18}Cl_2$ und $C_{18}H_{16}$ betrachtet.

Steinöl.

Pebal (1) hat vorläufige Mittheilung über eine Untersuchung des galizischen Steinöls (2) gemacht, mit welcher sich Freund beschäftigte. Auch bei den Versuchen mit der zwischen 55 und 185° destillirenden Portion dieses Steinöls ergab sich die Unmöglichkeit, durch fractionirte Rectification chemische Individuen zu isoliren. Es wurde aber beobachtet, dafs kleine Mengen concentrirter Schwefelsäure mit überschüssigem Steinöl unter öfterem Umschütteln lange Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen sich mit Krystallnadeln erfüllen, und dafs die hier entstehenden Verbindungen Homologe der Phenylschwefelsäure und der Sulfophenylsäure sind, und zwar wahrscheinlich die C_{12} bis C_{20} enthaltenden Glieder beider Reihen von Säuren. Pebal und Freund schliefsen, dafs die untersuchte Portion des galizischen Steinöls mindestens drei Klassen von Verbindungen enthält: Kohlenwasserstoffe C_nH_n (dem Aethylen homolog, durch Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht angreifbar), Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6} (mit den Gliedern der Benzolreihe identisch oder isomer) und Verbindungen $C_nH_{n-6}O_2$ (Homologe des Phenols).

Reten.

J. Fritzsche (3) hat weitere Mittheilungen gemacht über den krystallisirbaren Kohlenwasserstoff, welchen Knaufs durch Destillation eines aus sehr harzreichen Nadelhölzern dargestellten Theers erhalten und Fehling und Fritzsche mit nicht ganz übereinstimmenden Resultaten untersucht hatten (4). Fritzsche fand jetzt diesen; von ihm nun als *Retèn* (5) bezeichneten Kohlenwasserstoff

(1) Ann. Ch. Pharm. CXV, 19; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 832; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 671; Rép. chim. pure III, 21. — (2) S. g. gereinigter Naphta von Boroslaw. — (3) N. Petersb. Acad. Bull. III, 88; J. pr. Chem. LXXXII, 321; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 197. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1858, 439 f. — (5) Fritzsche ist mit Knaufs der Ansicht, dafs dieser Kohlenwasserstoff ein Zersetzungsproduct des Harzes ist. Untersuchungen darüber, ob das Reten unter den Zer-

Reten. auch als Begleiter des Fichtelits (1) in Fichtenholz aus einem Torflager bei Redwitz in Bayern; das Reten ist nach ihm auch ein Bestandtheil des Erdharzes, welches in Kieferstämmen aus einem Braunkohlenlager bei Uznach im Canton Sanct-Gallen gefunden und, zugleich mit einem anderen (nach Fritzsche's Ansicht mit Fichtelit identischen) Kohlenwasserstoff, als Scheererit benannt wurde; es ist endlich identisch mit dem Erdharz, welches in Fichtenstämmen aus Torfmooren bei Holtegaard in Dänemark gefunden und als Phylloretin benannt wurde. Neue Analysen des Retens ergaben im Mittel 92,46 pC. C und 7,73 H. Zur Ermittelung der Formel desselben untersuchte jetzt Fritzsche die Sulfosäure, welche sich, auch nach Knaufs' Beobachtung, bei Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Reten bildet. Löst man Reten in successiv zugesetzten kleinen Portionen ohne Anwendung von Wärme in mit wenig Wasser verdünntem Schwefelsäurehydrat, so scheidet sich zuletzt eine mikroscopisch-krystallinische Substanz aus, mit welcher sich die Flüssigkeit dann bei mehrtägigem ruhigem Stehen fast ganz erfüllt; durch Neutralisiren dieses, auf einem porösen Stein von Flüssigkeit möglichst befreiten Productes mit Baryt und Concentriren des Filtrats wurde das Barytsalz der *Disulforetensäure* in farblosen Nadeln erhalten, welches bei 175° getrocknet die Zusammensetzung $C_{36}H_{16}Ba_2S_4O_{12}$ ergab (das krystallisirte Salz scheint noch 10 HO zu enthalten, aber nicht in allen Fällen denselben Wassergehalt zu besitzen). Fritzsche betrachtet hiernach das Reten als $C_{36}H_{18}$, nach welcher Formel es mit dem Benzol polymer wäre, und erörtert, daſs auch seine früheren Analysen mit dieser Formel stimmen. Er beschreibt noch eine Verbindung der Disulforetensäure mit Schwefelsäure (die aus der Auflösung des Retens in Schwefel-

setzungsproducten des Colophoniums durch höhere Temperatur enthalten sei, haben ihm noch keine entscheidenden Resultate ergeben. — (1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 701.

säure ausgeschiedene Masse), welche vielleicht $C_{36}H_{18}S_4O_{12} + 10 HSO_4$ sei, und eine unter besonderen Umständen bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Reten erhaltene, einer Analyse nach gemäfs der Formel $C_{36}H_{20}S_2O_8$ zusammengesetzte Substanz; wir müssen bezüglich dieser Angaben, über welche sich nicht wohl genügend auszugsweise berichten läfst, auf die Abhandlung verweisen.

Paraffin.

Bolley (1) hat die Resultate von Merz angestellter Versuche mitgetheilt, nach welchen Bogheadschiefer an Weingeist 0,214 pC. bräunlicher harziger und dann an Aether 0,263 pC. weniger gefärbter fettiger Substanz abgab, welche letztere nach dem Entfärben mittelst Thierkohle in ätherischer Lösung und längerem Kochen mit verdünnter Natronlauge bei 41° schmolz und 86,33 pC. C u. 13,32 H ergab; nach dem Resultat dieser Analyse wie nach den Eigenschaften dieser Substanz betrachtet Bolley dieselbe als in jenem Schiefer präexistirendes Paraffin, und ist letzteres mindestens nicht in allen Fällen, wo es unter den Producten der trockenen Destillation auftritt, erst durch letztere entstanden. Aus Steinkohlen in der angegebenen Art Paraffin auszuziehen, gelang nicht.

E. Spiess (2) veröffentlichte Versuche über die Löslichkeit von s. g. Paraffin (unbekannten Ursprungs; Schmelzpunkt 58°,2) in Weingeist, Aether, Terpentin- und Olivenöl.

Vegetabilische flüchtige Oele im Allgemeinen.

R. Luboldt (3) gab eine Zusammenstellung über das Drehungsvermögen flüchtiger Oele nach den natürlichen Familien der Stammpflanzen und besprach das Polarisationsinstrument als Mittel zur Entdeckung der Verfälschungen solcher Oele.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXV, 61; Chem. Soc. Qu. J. XIII, 329; im Ausz., aus d. Schweiz. Polytechn. Zeitschr. V, 55, in Dingl. pol. J. CLVII, 160. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 283. — (3) J. pr. Chem. LXXIX, 352; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 552; Chem. Centr. 1860, 633.

Terpentinöl. Bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Terpentinöl entsteht eine harzartige Substanz und eine orangefarbene Flüssigkeit. Wird das Ganze bei gelinder Wärme eingedampft, so bleibt eine dunkelgelbe, in der Kälte erhärtende, beim Erhitzen sich stark aufblähende Masse. Diese giebt, nach H. Schiff (1), mit Quarzsand gemengt destillirt ein wässeriges stark sauer reagirendes Destillat und ein fast gleiches Volum einer braunen öligen Flüssigkeit; der bei der Destillation der letzteren zwischen 200 und 220° übergehende Theil besteht gröfstentheils aus Nitrobenzol (letzteres wurde als solches durch die Umwandlung in Anilin nachgewiesen). Das bei Einwirkung der Salpetersäure zuerst entstehende, von Caillot (2) als stickstofffrei beschriebene Harz konnte durch Auswaschen nicht frei von Salpetersäure erhalten werden; auch nach Aufhören der sauren Reaction gab es bei der Destillation noch geringe Mengen von Nitrobenzol.

Oel von Pinus Pumilio. A. Buchner (3) hat die Resultate von Versuchen beschrieben, welche Mikolasch mit dem ätherischen Oele von *Pinus Pumilio* Haenke (der auf den bayrischen Alpen verbreiteten Krummföhre o. Latsche) angestellt hat. Das durch Destillation der jungen Zweige sammt den Nadeln mit Wasser dargestellte Oel (Latschenöl) ist dünnflüssig, schwach gelblich, angenehm balsamisch riechend, von 0,893 spec. Gew. bei 17°, bei 152° siedend. Durch Rectification mit Wasser und Entwässern mittelst Chlorcalcium wird es farblos erhalten; Kalihydrat überzieht sich in ihm mit bräunlicher harzartiger Substanz; durch wiederholte Behandlung mit Kalium und Destillation im Kohlensäurestrom

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIV, 201; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXI, 397; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 398; Chem. Centr. 1860, 686; Rép. chim. pure II, 270. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 730. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXVI, 323; Mikolasch's Angabe der Resultate seiner Versuche, im Ausz. aus N. Repert. Pharm. IX, 337, in Chem. Centr. 1861, 46.

läfst sich aus ihm ein sauerstofffreies Oel isoliren. Dieses riecht weniger angenehm als das rohe Oel, hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$, bei 17° das spec. Gew. 0,875, siedet bei 161°, dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach Links (nach Jolly's Bestimmung in 25cm dicker Schichte um — 18°); es absorbirt Chlorwasserstoffgas unter Bildung einer flüssigen gelblichen Verbindung (eine krystallinische war nicht zu erhalten) $C_{20}H_{16}$, HCl von 0,982 spec. Gew. bei 17°, deren Geruch dem des Thymianöles annähernd ähnlich ist.

Oel von Citrus Lumia.

S. de Luca (1) hat das flüchtige Oel untersucht, welches durch Auspressen der Rinde der Früchte der in Calabrien und in Sicilien häufigen *Citrus Lumia* gewonnen wird. Das rohe Oel ist dunkelgelb; das Färbende bleibt bei der Destillation im Rückstande. Das bei 130 bis 180° Uebergehende enthält Wasser; das Meiste geht bei 180 bis 190° über; bei 200 bis 220° treten brenzliche weifse Dämpfe auf und es bleibt ein dunkelbrauner Rückstand in der Retorte. Das bei 180° Siedende ist farblos, von 0,853 spec. Gew. bei 18°, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Aether; es hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$; es dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach Rechts (nach Buignet's Bestimmung um + 34° für die Uebergangsfarbe); mit Alkohol und Salpetersäure gemischt bildet es mit der Zeit ein krystallisirbares Hydrat; durch Salpetersäure wird es in der Wärme verharzt; mit Chlorwasserstoffgas und mit concentrirter Salzsäure bildet es flüssige und krystallisirbare Verbindungen, die krystallisirte Verbindung ist $C_{20}H_{16}$, 2HCl, eigenthümlich riechend und in gelinder Wärme schmelzend.

(1) Compt. rend. LI, 258; Instit. 1860, 269; im Ausz. Rép. chim. pure II, 462; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 658; Chem. Centr. 1860, 960.

Cajeputöl.

M. Schmidl (1) hat das Cajeputöl untersucht. Die grüne Farbe dieses durch Destillation der Blätter von *Melaleuca Leucodendron* L. auf den Molukken gewonnenen Oels rührt zum Theil her von einem Kupfergehalt (aus den angewendeten Gefäfsen stammend oder absichtlich zugesetzt), zum Theil von dem Gehalt an einem eigenthümlichen grünen Harz (2). Bei der Destillation des (bei — 25° nicht erstarrenden, das spec. Gew. 0,926 bei 10° zeigenden, stechend gewürzhaft riechenden, nach allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether löslichen) rohen Oels färbt sich dieses bei 120° trübe und gelblichbraun; bei 175 bis 178° destilliren etwa ²/₃ der Flüssigkeit klar und farblos, bei 178 bis 250° der Rest allmälig dunkler über (das bei 240 bis 250° Uebergehende ist dunkelgrün und undurchsichtig), und als Rückstand bleibt etwas Kohle und Kupfer. Das zwischen 175 und 178° Uebergegangene (mit diesem wurden die meisten der folgenden Versuche angestellt; die Abwesenheit aldehydartiger Substanzen wurde durch Behandlung mit zweifach-schwefligs. Natron constatirt) ergab, übereinstimmend mit Blanchet und Sell's Analysen, die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_2$, welche in der Dampfdichte (gefunden 5,43, berechnet 5,30) Bestätigung fand; diese, von Schmidl als *Cajeputenhydrat* $C_{20}H_{16}$, 2HO bezeichnete Flüssigkeit siedet bei 175°, hat bei 17° das spec. Gew. 0,903, wird bei längerer Einwirkung feuchter Luft sauer, liefert bei Einwirkung wässeriger Kalilauge, schmelzenden Kalihydrats

(1) Im Ausz. aus Transact. of the R. Soc. of Edinburgh XXII, Part VI, 360 in Chem. Soc. Qu. J. XIV, 63; J. pr. Chem. LXXXII, 189; Chem. Centr. 1861, 65; J. pharm. [3] XXXIX, 319; Rép. chim. pure III, 234. — (2) Darüber, dafs das Cajeputöl auch ohne Kupfergehalt grüne Färbung zeigt, vgl. Blanchet u. Sell in Ann. Ch. Pharm. VII, 161, Stickel daselbst XIX, 224 und die am letzteren Orte zusammengestellten Angaben. Dafür, dafs die grüne Färbung dieses Oels nur auf einem Kupfergehalt beruhe, hat sich neuerdings (aus Natuurk. Tijdschrift v. Nederlandsch Indie XV, 345 in Rép. chim. appliquée II, 71) Ples ausgesprochen.

Cajeputöl.

und erhitzten Natriums salzartige Verbindungen, deren Säure als harzartige Substanz abgeschieden werden kann. Wird der Dampf des Oels über rothglühenden Natronkalk geleitet, so schwärzt sich dieser unter Aufnahme von Kohlensäure, und ein hellgelbes eigenthümlich riechendes Oel läfst sich verdichten, dessen Zusammensetzung (die der bei 180 bis 185° siedenden Portion) Schmidl durch $C_{26}H_{24}O_2$ ausdrückt. Durch übermangans. oder zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure wird das Oel zu einer harzigen Flüssigkeit, durch rauchende oder kochende gewöhnliche Salpetersäure gröfstentheils zu Oxalsäure. Durch rauchende Schwefelsäure wird das Cajeputöl zu einer dicken braunen, oberhalb 360° siedenden Flüssigkeit. Schwefelsäurehydrat bildet in der Kälte mit dem Oel eine Sulfo-Verbindung; durch Zutröpfeln von Schwefelsäurehydrat zu dem siedenden Oel und nachheriges vorsichtiges Mischen bei vermindertem Erhitzen wird ein sich abscheidendes Oel erhalten, das gewaschen und rectificirt ein bei 170 bis 175° siedendes Product von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$, HO (*Cajeputenmonohydrat*) und 5,24 Dampfdichte (berechnet 5,02 für Condensation auf 4 Vol. und die gegebene Formel, worin 1 O) gab. Wird das rohe Oel längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure in Berührung gelassen, so bildet sich eine krystallinische, in kaltem Weingeist wenig, in siedendem leicht lösliche Substanz $C_{20}H_{16}$, 6 HO. Durch öftere Destillation des bei 175 bis 178° siedenden Theils des Cajeputöls über wasserfreie Phosphorsäure erhält man eine Flüssigkeit, welche sich durch fractionirte Rectificationen zerlegen läfst in *Cajeputen* $C_{20}H_{16}$ (zwischen 160 und 165° siedend; farblose, nach Hyacinthen riechende, in Alkohol unlösliche, in Aether und Terpentinöl lösliche, an der Luft sich nicht verändernde Flüssigkeit, deren spec. Gew. = 0,850 bei 15° und deren Dampfdichte = 4,717 gefunden wurde; mit Chlorwasserstoff färbt es sich violett, giebt aber auch bei — 10° keine krystallinische Verbindung, durch Schwefelsalpetersäure wird es verharzt), *Isocajeputen* (von derselben

Cajeputöl. Zusammensetzung und [4,66] Dampfdichte, bei 176 bis 178° übergehend; zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse, 0,857 spec. Gew. bei 16°, riecht weniger angenehm, färbt sich an der Luft bald gelb) und *Paracajeputen* (bei 310 bis 316° übergehend, klebrig, citrongelb, blau fluorescirend, unlöslich in Alkohol und Terpentinöl, löslich in Aether, an der Luft rasch mit rother Farbe verharzend; die Dampfdichte wurde = 7,96 gefunden). Chlorzink entzieht dem Cajeputendihydrat nicht alles Wasser. Gewöhnliche Salzsäure verwandelt das rohe Oel allmälig in Krystalle. Bei dem Einleiten von Chlorwasserstoff in kaltgehaltenes Oel färbt sich dieses violett und erstarrt es bald zu leicht zerfliefslichen Krystallen, aus deren Lösung in Wasser oder Alkohol sich allmälig Prismen absetzen, die aber chlorfrei sind; wird das mit 1/3 Vol. Alkohol oder starker wässeriger Salzsäure gemischte Oel mit Chlorwasserstoff behandelt, so entsteht eine beständigere krystallisirte Verbindung $C_{20}H_{16}$, 2 HCl, die geruch- und geschmacklos, in kaltem Alkohol schwer, in kochendem und in Aether leicht löslich ist, bei 55° schmilzt und sich bei der Destillation zu mehreren Verbindungen zersetzt, unter welchen auch die bei 160° siedende $C_{20}H_{16}$, HCl (letztere entsteht auch aus $C_{20}H_{16}$, 2 HCl durch Erhitzen mit wässeriger oder weingeistiger Kalilösung). Wird das rectificirte Oel mit etwas sehr verdünnter Salpetersäure vermischt und dann mit Chlorwasserstoffgas behandelt bis das anfangs aufschwimmende Oel untergesunken ist, so erhält man $C_{20}H_{16}Cl_2$ als eine klare braune Flüssigkeit (einmal wurden in der Kälte Krystalle erhalten), die mit starker Kalilauge destillirbar, für sich nicht unzersetzt verflüchtigbar ist und sich mit salpeters. Silber bei der Siedehitze unter Detonation zerlegt. Durch Behandlung des rectificirten Cajeputöls mit Brom wurde ein dunkles klebriges Oel erhalten, aus welchem sich nach längerem Stehen eine körnige Substanz absetzte; die alkoholische Lösung der letzteren gab weifse fettglänzende, bei 60° schmelzende Krystalle $C_{20}H_{16}Br_4$, welche durch siedende

Cajeputöl.

Kalilauge nicht verändert zu werden scheinen und bei der Destillation wieder ein krystallinisches Product geben. Bei dem Einrühren von Jod in Cajeputöl tritt Erwärmung ein; bei nachherigem Abkühlen scheiden sich schwarze Krystalle aus, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether in Form gelbgrüner metallischglänzender Prismen erhalten werden; diese sind $C_{20}H_{16}$, HJ + HO, schmelzen bei 80°, lösen sich nicht in Wasser, zerfliefsen allmälig, zersetzen sich leicht beim Erhitzen. Bei dem Vermischen der Lösungen von Phosphor und von Cajeputöl nebst Jod in Schwefelkohlenstoff erfolgt heftige Einwirkung unter Gasentwickelung und Abscheidung von rothem Phosphor; bei längerem Stehen der resultirenden röthlichen Flüssigkeit setzen sich schwarze metallischglänzende Krystalle $C_{20}H_{16}$, HJ ab, welche sich in Alkohol und in Aether lösen, durch siedende Kalilauge nicht zersetzt werden.

Anisöl.

G. Städeler und H. Wächter (1) haben über einige Derivate des Anisstearoptens Mittheilung gemacht. Bei der Behandlung des Anisöls (des käuflichen Oels wie des reinen Stearoptens) mit verdünnter Salpetersäure von 14° Baumé, nach dem von Cannizzaro und Bertagnini (2) für die Darstellung des Anisylwasserstoffs angegebenen Verfahren, wurde nur wenig von dem letzteren erhalten, wohl weil solche Salpetersäure allzu verdünnt ist. Nach 1stündigem Kochen des Anisstearoptens mit Salpetersäure von 14° Baumé enthielt die abgegossene Flüssigkeit etwas Oxalsäure; dem schweren ölförmigen Product entzog Natron die entsprechende Menge Anissäure; bei der Destillation des Oels ging anfangs etwas Blausäure, dann ein schwach gelbliches, gröfstentheils zwischen 215 und 245° siedendes Destillat über (der bei 280° in der Retorte noch bleibende fast schwarze Rückstand war

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVI, 161; im Ausz. Chem. Contr. 1861, 151; J. pr. Chem. LXXXIII, 185. — (2) Jahresber. f. 1855, 628.

Anis31. theerähnlich, nach dem Erkalten fest, gab an verdünnte Natronlauge noch etwas Anissäure ab, und lieferte durch wiederholtes Kochen mit Salpetersäure noch ziemlich viel von dieser Säure). Nach dem Schütteln dieses öligen Destillats mit warmer concentrirter Lösung von saurem schwefligs. Natron schied sich bei dem Erkalten keine krystallinische Verbindung ab; als aber etwas Alkohol zugesetzt und mit dem Schütteln und Erwärmen tagelang fortgefahren wurde, trat Verminderung des Oels und zuletzt Bildung einer krystallinischen Masse ein. Letztere erwies sich als das Natronsalz einer schwefelhaltigen organischen Säure, die als *Thianisoïnsäure* bezeichnet wurde. Dieselbe bildet mit den meisten Basen krystallinische, in Wasser meist leichtlösliche, in Alkohol schwerlösliche, in Aether unlösliche Salze. Das Natronsalz, durch Auspressen, Abwaschen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus siedendem gereinigt, bildet warzenförmig verwachsene Blättchen oder dünne rhombische Tafeln $C_{20}H_{13}NaS_2O_8 + 2HO$, welche bei gewöhnlicher Temperatur 6,5 Th. Wasser zur Lösung brauchen, bei 100° das Krystallwasser langsam verlieren, stärker erhitzt unter Bildung öliger, theilweise krystallinisch erstarrender Producte sich zersetzen. Aus der Mischung einer kalt gesättigten Lösung dieses Natronsalzes mit einem Magnesiasalz scheidet sich thianisoïns. Magnesia in rhombischen Tafeln (von 86 und 94°) $C_{20}H_{13}MgS_2O_8 + 5HO$ (3HO entweichen schon unter 100°, das übrige Wasser bei 130°) ab. Aus der Mischung einer Lösung des Natronsalzes mit Chlorcalcium krystallisirt das Kalksalz in Nadeln $C_{20}H_{13}CaS_2O_8 + 2HO$. In entsprechender Weise wird das Barytsalz in zarten Blättchen erhalten, die sich aus heifser verdünnter Salzsäure ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen; es ist $C_{20}H_{13}BaS_2O_8 + 3HO$, verliert bei 100° 2HO, wird bei 130° wasserfrei. Dargestellt wurden auch die Verbindungen der Thianisoïnsäure mit noch mehreren anderen Basen. Die freie Säure wurde durch Zersetzen des Baryt-

Anisöl.

salzes mit der gerade nöthigen Menge Schwefelsäure und Verdunstenlassen des Filtrats als krystallinische Masse erhalten, lufttrocken $C_{20}H_{14}S_2O_8 + 4HO$ (das Wasser entweicht bei 100°), welche unterhalb 100° schmilzt und krystallinisch erstarrt (nach dem Entwässern bleibt die Säure beim Erkalten amorph), leicht löslich ist in Wasser, Alkohol und Aether, stark sauer schmeckt, in verdünnter Lösung ohne Zersetzung gekocht werden kann, für sich erhitzt unter Aufblähen und Schwärzung, Entwickelung schwefliger Säure und Bildung ölförmiger, nach dem Erkalten gröfstentheils krystallinisch erstarrender Producte zersetzt wird. Städeler und Wächter betrachten es als möglich, dafs die Thianisoïnsäure mit der von Limpricht (1) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Anisöl erhaltenen und als Anisoïnsäure $C_{20}H_{18}O_{12}$ beschriebenen Säure identisch sei. Ihr Natronsalz enthält die Elemente von Anisstearopten und saurem schwefligs. Natron ($NaO, HO, S_2O_4 + C_{20}H_{12}O_2 = C_{20}H_{13}NaS_2O_8$), aber ihre Salze unterscheiden sich von den Verbindungen der sauren schwefligs. Alkalien mit Aldehyden und Acetonen wesentlich durch weit gröfsere Beständigkeit. Bei längerer Einwirkung von saurem schwefligs. Natron auf reines Anisstearopten in der Wärme, zuletzt unter Zusatz von etwas Weingeist, entstand nicht thianisoïns. Natron, sondern eine krystallisirbare Verbindung, welche als die des Anisylwasserstoffs $C_{16}H_8O_4$ mit saurem schwefligs. Natron erkannt wurde; Städeler und Wächter sind der Ansicht, das Anisstearopten erleide durch das saure schwefligs. Natron eine Spaltung entsprechend der Gleichung $C_{20}H_{12}O_2 + 2HO = C_{16}H_8O_4 + 2C_2H_3$ (in welcher Form das Methyl, aus dem wohl die bei der Oxydation des Anisöls entstehende Oxalsäure sich bilde, hier austrete, bleibt unentschieden), und die Thianisoïnsäure

(1) Jahresber. f. 1856, 614.

bilde sich wohl aus einer mit dem Anisstearopten isomeren Substanz.

Cumarin. Nach W. Procter d. j. (1) kommt Cumarin auf den getrockneten Blättern der *Liatris odoratissima*, einer in den südlichen Staaten Nordamerika's wachsenden Pflanze, in mikroscopischen Prismen vor.

Campher. Gerhardt (2) hatte angegeben, bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Campher bilde sich Phosphoroxychlorid und eine krystallinische Substanz $C_{20}H_{16}Cl_2$ von Aussehen und Geruch des künstlichen Camphers, welche bei wiederholter Destillation in ein nach Terpentinöl riechendes Oel, anscheinend $C_{20}H_{15}Cl$, übergehe. L. Pfaundler (3) fand bei einer Untersuchung der Producte der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Campher Folgendes. Bei der Mischung gleicher Aequivalente beider Substanzen wird die Masse schon in der Kälte breiartig, doch ohne Chlorwasserstoffentwickelung; letztere tritt aber beim Erwärmen (eine verticale Kühlröhre liefs das Verdampfende zurückfliefsen) auf 60° ein und dauert fort, bis das Ganze zu einer klaren gelblichen, bei 83° ins Sieden kommenden Flüssigkeit geworden ist, welche auch nach dem Erkalten flüssig bleibt, aber nach Zusatz von viel kaltem Wasser einen weifsen flockigen Körper ausscheidet, der aus Alkohol umkrystallisirt federförmig-zerschlitzte Krystalle $C_{20}H_{15}Cl$ bildet, dem Campher ähnlich riecht, knetbar ist, auf etwa 60° erhitzt schmilzt, sublimirt und weiterhin sich zersetzt (4), in alkoholischer Lösung die Polarisationsebene des Lichtes nicht zu drehen scheint;

(1) Aus d. Amer. Journ. of Pharm. XXXI, 556 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 404; Rép. chim. appliquée II, 143. — (2) Traité de chim. org. III, 694. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXV, 29; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 849; Rép. chim. pure III, 23. — (4) Durch andauerndes Erhitzen des Körpers $C_{20}H_{15}Cl$, so dafs das Verdampfende zurückflofs, wurde ein öliges Gemische verschiedener Substanzen erhalten, unter welchen Pfaundler namentlich den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{14}$ vermuthet.

Campher.

derselbe Körper $C_{20}H_{15}Cl$ wird auch erhalten, wenn man nach beendeter Chlorwasserstoffentwickelung das bei 83° ins Sieden kommende Product der Einwirkung zum Abdestilliren des Phosphoroxychlorids noch weiter bis 110° erhitzt (hier beginnt schon Bräunung, bei stärkerem Erhitzen Verkohlung), das Rückständige mit Wasser versetzt und das hierbei sich Ausscheidende aus Alkohol umkrystallisirt. Läſst man auf 1 Aeq. Campher 2 Aeq. Phosphorsuperchlorid einwirken, so erfolgt, gleichfalls unter Chlorwasserstoffentwickelung, vollständige Verflüssigung erst über 100°; auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann ein dickflüssiges Oel ab, das nach einigen Tagen fest wird, und durch Umkrystallisiren dieser Masse aus Alkohol erhält man Krystalle von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}Cl_2$, die denen von $C_{20}H_{15}Cl$ ähnlich sehen, aber weicher sind, erhitzt bei etwa 70° schmelzen, theilweise sublimiren und sich zersetzen, über Schwefelsäure und namentlich im leeren Raum Chlorwasserstoff abgeben, in alkoholischer Lösung die Polarisationsebene des Lichtes nach Links drehen.

Bernsteincampher.

Berthelot und Buignet (1) haben den durch Behandlung von Bernstein mit Kali erhaltenen s. g. Bernsteincampher (2) untersucht. 1 Kilogrm. feingepulverter Bernstein liefert bei der Destillation mit 250 Grm. Kalihydrat und 2,5 Kilogrm. Wasser durchschnittlich 3 Grm. mit den Wasserdämpfen übergehenden Bernsteincampher. Dieser gleicht in den äuſseren Eigenschaften dem gewöhnlichen Campher, hat aber einen verschiedenen durchdringenden, höchst beständigen Geruch; die Zusammen-

(1) Compt. rend. L, 606; Instit. 1860, 97; J. pharm. [3] XXXVIII, 19; Rép. chim. pure II, 189; Ann. Ch. Pharm. CXV, 244; J. pr. Chem. LXXX, 124; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 257; Chem. Centr. 1860, 511; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] LXI, 471; hieraus im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 315. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 736.

Bernsteincampher. setzung des Bernsteincamphers ist $C_{20}H_{18}O_2$, das optische Rotationsvermögen (R. V.) = + 4°,5, wonach er mit dem Borneol (R. V = + 33°,4), dem aus gewöhnlichem Campher durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung entstehenden Camphol (1) (R. V = + 44°,9) und dem Campher aus Krapp-Fuselöl (2) (R. V. = — 33°,4) isomer ist. Der Bernsteincampher verhält sich, den eben genannten Campherarten analog, wie ein Alkohol, sofern sich direct eine Chlorwasserstoffsäure-Verbindung $C_{20}H_{17}Cl$ und eine Stearinsäure-Verbindung darstellen lassen (vermuthlich sei er auch in dem Bernstein in Form einer ätherartigen Verbindung enthalten), aus welchen Verbindungen er durch Kali wieder unverändert abgeschieden wird. Salpetersäure wirkt oxydirend auf ihn ein, unter Bildung einer mit dem gewöhnlichen Campher isomeren Substanz, deren Rotationsvermögen (+ 9°) nur 1/5 von dem des gewöhnlichen Camphers ist. Die aus dem Bernstein mittelst Kali und mittelst Salpetersäure zu erhaltenden campherartigen Substanzen sind somit nicht identisch. Berthelot und Buignet heben noch hervor, dafs die genannten Campherarten $C_{20}H_{18}O_2$ mit Säuren ätherartige Verbindungen bilden, aus welchen sie mit den sie unter sich unterscheidenden Eigenschaften wieder dargestellt werden können, und dafs somit auch die mit derselben Säure gebildeten ätherartigen Verbindungen unter sich nur isomer, nicht identisch sind.

Colophonium. Ein angeblich die Reinigung des Colophoniums betreffendes Verfahren, wonach dasselbe bei 400° in einem Strome von Wasserdampf destillirt werden soll, haben sich Hunt und Pochin (3) patentiren lassen; H. Weidenbusch (4) hat dargelegt, dafs das angegebene Verfahren mit der chemischen Natur des Colophoniums unvereinbar

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 442 und die im Jahresber. f. 1859, 478 angef. ausführlichere Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1856, 625. — (3) Aus d. Mittheil. d. Hannover'schen Gewerbever. 1859, 318 in Dingl. pol. J. CLV, 79. — (4) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 268.

Colophonium.

ist. — Schiel (1) hat über die Producte der Destillation des Colophoniums, wie sie jetzt im Grofsen unter Anwendung gufseiserner Destillationsapparate ausgeführt wird, Folgendes mitgetheilt. Die zuerst übergehende, leichtbewegliche, gelbe, stark aber nicht unangenehm riechende Flüssigkeit wird als *Harzessenz*, die später übergehende, bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssige, weniger angenehm riechende, in hohem Grade fluorescirende Flüssigkeit als *Harzöl* bezeichnet. — Die Harzessenz läfst sich durch wiederholte fractionirte Destillation zerlegen zu einer bei 97° und einer bei 160° siedenden Flüssigkeit. Der bei 97° siedende Theil wird von Schiel als *Colophonon* bezeichnet; dasselbe ist eine farblose, leichtbewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,84 bei 14°, mischt sich mit concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmung zu einer braunen Flüssigkeit, aus welcher Wasser ein leichtes grünes, an Thymian oder auch Ol. anthos erinnernd riechendes Oel abscheidet, wird durch Salzsäure in ähnlicher Art umgewandelt, durch Salpetersäure verharzt, durch Kalium unter Gasentwickelung zu einer braunen, dann gelben Masse; die Analysen entsprachen der Formel $C_{22}H_{18}O_2$ und die Dampfdichte wurde annähernd (bei dem Erhitzen über den Siedepunkt tritt Bräunung ein) = 5,1 gefunden. Der bei 160° siedende Theil zeigt grünlich-gelbe Färbung, riecht wie Terpentinöl und ist auch der Formel $C_{20}H_{16}$ entsprechend zusammengesetzt, dreht aber eben so wenig wie das Colophonon die Polarisationsebene des Lichtes. — Für das s. g. Harzöl läfst es Schiel unentschieden, ob es ein Gemenge verschiedener Substanzen sei; er fand in s. g. raffinirtem, längere Zeit mit Aetzkalk bei 100° behandeltem, nicht fluorescirendem Harzöl 84,70 pC. C und 9,69 H, in nicht raffinirtem, ebenso mit Kalk behandeltem, fluorescirenden-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXV, 96; Sill. Am. J. [2] XXX, 100; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 862; Rép. chim. pure III, 22; J. pharm. [3] XXXVIII, 394.

dem 86,28 pC. C und 9,95 H. — Schiel untersuchte auch die bei der Destillation des Colophoniums sich bildenden Gase; bis gegen die Mitte der Destillation änderte sich das Verhältniſs zwischen Sauerstoff und Stickstoff in der den entweichenden Gasen noch beigemischten atmosphärischen Luft nicht, und in den bis dahin sich bildenden Gasen waren 14,96 pC. Kohlensäure, 11,48 Kohlenoxyd und 5,89 Aethylen und Butylen enthalten; gegen Ende der Destillation vermehrte sich die Menge der Kohlensäure, verschwand der Sauerstoff gröſstentheils und trat etwas Sumpfgas in die Zusammensetzung ein.

Harz auf Pech auskrystallisirt.

In einem Hohlraum eines Pechklumpen, welcher lange in feuchtem Boden gelegene antik-römische getriebene Silberarbeit ausgefüllt hatte, fand Nauck glänzende weingelbe Krystalle, über welche G. vom Rath (1) Mittheilung gemacht hat. Letzterer fand die Krystallform triklinometrisch (bezüglich des Details verweisen wir auf die Abhandlung); Nauck das spec. Gew. 1,101, den Schmelzpunkt über 100° liegend (nach Landolt schmilzt die zuvor geschmolzene und wieder erstarrte Substanz bei 98 bis 100°), und daſs das krystallisirte Harz in Alkohol und in Aether leicht löslich ist, durch Salpetersäure auch beim Kochen nicht angegriffen wird, sich in concentrirter Schwefelsäure bei 70° unter Schwärzung, in Ammoniakflüssigkeit schon in der Kälte löst. Für dieses Harz, dessen Zusammensetzung wegen unzureichenden Materials nicht ermittelt wurde, schlägt vom Rath die Bezeichnung *Nauckit* vor.

Scammoniumharz.

H. Spirgatis hat seine Untersuchungen über die Constitution des Scammoniumharzes, deren nach vorläufiger Mittheilung schon früher in diesen Berichten (2) erwähnt wurde, ausführlich veröffentlicht (3), und namentlich die Abweichungen der von ihm gefundenen Resultate

(1) Pogg. Ann. CXI, 268; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 895. — (2) Jahresber. f. 1858, 450. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXVI, 289; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 116.

Scammoniumharz.

von den durch Keller (1) angegebenen hervorgehoben. Zur Darstellung des reinen Harzes aus dem (65 bis 73 pC. des ersteren enthaltenden) rohen Scammonium wurde letzteres gröblich gepulvert mehrmals mit kaltem Alkohol ausgezogen, die vereinigten bräunlichen Auszüge bis zu beginnender Trübung mit Wasser verdünnt, mit Knochenkohle entfärbt, dann aus dieser Flüssigkeit durch Abdestilliren des Alkohols unter wiederholtem Zusatz von Wasser das Harz abgeschieden, längere Zeit mit heifsem Wasser behandelt (2) und getrocknet. Das so gereinigte Harz ist amorph, farblos und durchscheinend, gepulvert weifs, geruch- und geschmacklos, erweicht bei etwa 123° (wenn vorher bei 100° getrocknet; wasserhaltig erweicht es schon unter 100°), schmilzt bei etwa 150° zu farbloser Flüssigkeit und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Es ist nach jedem Verhältnisse löslich in Alkohol zu schwach sauer reagirender Flüssigkeit, leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, schwerer löslich in Steinöl und Terpentinöl; die Zusammensetzung ergab sich übereinstimmend mit der von Mayer (3) für das Jalappin gefundenen, durch die Formel $C_{68}H_{56}O_{32}$ ausgedrückten. — Das Scammoniumharz löst sich in wässerigem Kali, Natron, Ammoniak oder Baryt, wird aber bei Zusatz von Säuren zu solcher Lösung nicht wieder ausgeschieden. Diese Umwandlung des Harzes zu einer als *Scammonsäure* bezeichneten Säure geht auch bei Einwirkung von Alkalien auf die alkoholische Lösung des ersteren vor sich. Zur Darstellung der Scammonsäure wurde Scammoniumharz mit überschüssigem Barytwasser, bis Säuren in der Lösung keine Fällung mehr bewirkten, erwärmt, aus der Flüssigkeit der Baryt mit nur wenig überschüssiger Schwefelsäure ausgefällt, der Ueberschufs von

(1) Jahresber. f. 1857, 484; f. 1859, 511. — (2) Das Wasser nahm eine flüchtige Säure, wahrscheinlich Butter- oder Valeriansäure, auf, welche in dem rohen Harze nur theilweise im freien Zustand enthalten zu sein scheint. — (3) Jahresber. f. 1855, 692.

Scammoniumharz.

Schwefelsäure mittelst Bleioxydhydrat beseitigt und das in Lösung gegangene Bleioxyd mittelst Schwefelwasserstoff ausgeschieden; die so erhaltene farblose, sauer reagirende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit wurde unter wiederholtem Zusatz von Wasser, bis sie geruchlos war, eingedampft (mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich eine ähnlich wie Butter- oder Valeriansäure riechende Säure), dann von einer bei dem Erkalten sich weifsflockig ausscheidenden Substanz (wahrscheinlich Scammonolsäure) getrennt und im Wasserbad zur Trockne gebracht; es bleibt die Scammonsäure als eine glänzende amorphe durchscheinende spröde gelbliche Masse, welche rasch Feuchtigkeit anzieht, säuerlich kratzend und dann bitterlich schmeckt, keinen Geruch hat, sich in Wasser und in Alkohol leicht, schwieriger in Aether zu sauer reagirenden Flüssigkeiten löst, über 100° erhitzt erweicht, dann schmilzt und sich bei etwa 130° zersetzt. Die Scammonsäure vermag die Kohlensäure aus Salzen der letzteren auszutreiben; ihre wässerige Lösung wird durch neutrale Metalloxydsalze und durch Salze alkalischer Erden nicht gefällt, giebt aber mit basisch-essigs. Blei einen weifsen flockigen Niederschlag. Sie ergab bei 100° getrocknet dieselbe, durch $C_{68}H_{56}O_{32}$, 3 HO ausdrückbare Zusammensetzung, wie **Mayer's** Jalappinsäure, mit welcher sie auch die anderen Eigenschaften gemein hat; auch die Barytverbindung der Scammonsäure ergab, wie die der Jalappinsäure, die Zusammensetzung $C_{68}H_{56}O_{32}$, 3 BaO. — Essigsäure löst das Scammoniumharz in der Wärme ohne Zersetzung; starke Mineralsäuren spalten es, wie auch die Scammonsäure, zu Zucker und *Scammonolsäure*. Letztere scheidet sich in der Wärme in ölartigen Tropfen, in der Kälte langsamer als fettartige Masse aus, und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wässerigem Weingeist gereinigt; sie bildet dann weifse Büschel feiner Nadeln, schmilzt bei 64 bis 65° (die geschmolzene Masse erstarrt krystallinisch) und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen, ist geruchlos, schmeckt kratzend, ist in Alkohol

Scammoniumharz.

und Aether leicht zu sauer reagirenden Lösungen löslich; sie ergab bei 100° getrocknet die auch für die Jalappinolsäure gefundene Zusammensetzung $C_{32}H_{30}O_6$, und dieselbe Zusammensetzung hat sie auch noch nach der Wiederabscheidung aus ihren Salzen. Von diesen wurden untersucht das Natronsalz (die Lösung von Scammonolsäure und Natronhydrat in siedendem Wasser erstarrt bei dem Erkalten zu einem krystallinischen Brei, welcher aus heifsem Wasser umkrystallisirt Büschel feiner weifser Nadeln, bei 100° getrocknet $C_{32}H_{29}NaO_6$, giebt), das Kalisalz (hat ähnliche Eigenschaften), das Ammoniaksalz (Büschel mikroscopischer Nadeln, schwierig neutral zu erhalten, da die Lösung Ammoniak ausgiebt), das Barytsalz (erhalten durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Säure mit überschüssigem Barytwasser, Ausfällen des überschüssigen Baryts aus der siedenden Flüssigkeit mittelst Kohlensäure, und Umkrystallisiren des sich bei dem Erkalten des Filtrats ausscheidenden krystallinischen Brei's aus Alkohol; weifse feine verfilzte, in Wasser fast unlösliche Nadeln $C_{32}H_{29}BaO_6$), das Bleisalz (aus einer mit wenig Ammoniak versetzten alkoholischen Lösung der Säure mittelst einfach-essigs. Bleioxyds gefällt; weifse unkrystallinische Masse, bei 120° getrocknet $C_{32}H_{29}PbO_6$), das Kupfersalz (aus der Lösung des Natronsalzes durch schwefels. Kupferoxyd in der Wärme als grünlichblauer amorpher Niederschlag gefällt, bei 100° getrocknet $C_{32}H_{29}CuO_6$) und die Aethylverbindung (erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in kochende Lösung der Scammonolsäure in wasserfreiem Alkohol und nachherigen Zusatz von Wasser als gelbliche ölige, später erstarrende Masse, welche gereinigt in bei 32°,5 schmelzenden rhomboïschen Tafeln $C_{32}H_{29}(C_4H_5)O_6$ krystallisirt). Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Scammonolsäure entsteht die von Mayer durch Behandlung des Jalappins, der Jalappinsäure und der Jalappinolsäure erhaltene Ipomsäure (1). — Spirgatis betrachtet die von

(1) Jahresber. f. 1852, 636; f. 1855, 697.

ihm aus dem Scammoniumharz erhaltenen Substanzen mit den von Mayer bei der Untersuchung des Jalappins erhaltenen als identisch, und die Spaltung des ersteren als durch die für die Spaltung des letzteren gegebene Formel: $C_{68}H_{56}O_{32} + 10HO = C_{32}H_{30}O_6 + 3C_{12}H_{12}O_{12}$ ausgedrückt (1); er erörtert noch, daſs von Keller (2) als wesentliche Bestandtheile des Scammoniumharzes betrachtete Substanzen nur unwesentliche Verunreinigungen desselben seien.

Caoutchouc u. Gutta-Percha.

S. Cloëz und A. Girard (3) haben den Gehalt des rohen Caoutchoucs an Schwefel und an Chlor besprochen, von welchen Elementen das erstere wohl in Form eiweiſsartiger Beimengungen, das letztere in der von unorganischen Salzen darin enthalten sei.

Eine Untersuchung von C. G. Williams über die zwei hauptsächlichsten Producte der trockenen Destillation des Caoutchoucs (4) und der Gutta-Percha, das Isopren und das Caoutchin, liegt uns nur in gedrängtem Auszuge

(1) Kosmann (J. pharm. [3] XXXVIII, 81), welcher, wie vor ihm Keller und Spirgatis, das Scammoniumharz als ein Glucosid erkannte, schlägt für es, gestützt auf Johnston's ältere Analysen dieses Harzes, die Formel $C_{64}H_{52}O_{32}$ vor, nach welcher es als intermediäres homologes Glied zwischen dem Jalappin $C_{68}H_{56}O_{32}$ und dem Convolvulin $C_{62}H_{50}O_{32}$ (vgl. Jahresber. f. 1855, 698) stehen würde, und für das bei dem Kochen des Scammoniumharzes mit verdünnter Schwefelsäure neben Zucker sich bildende, von ihm als *Scammoneol* bezeichnete Spaltungsproduct vermuthet er die Zusammensetzung $C_{28}H_{26}O_6 = C_{64}H_{52}O_{32} + 10\,HO - 3\,C_{12}H_{12}O_{12}$. Nach Kosmann läſst sich durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure auch das Santonin spalten zu Zucker und einer 84 bis 90 pC. vom Gewicht des Santonins betragenden, als Santoniretin bezeichneten harzartigen Substanz, und das Guajakharz zu Zucker und einem als Guajaretin benannten harzartigen Körper. — (2) Jahresber. f. 1859, 511 ff. — (3) Compt. rend. L, 874; Dingl. pol. J. CLVIII, 310. — (4) Bezüglich früherer Untersuchungen über die Producte der trockenen Destillation des Caoutchoucs vgl. Gregory (Ann. Ch. Pharm. XVI, 61), Himly (Ann. Ch. Pharm. XXVII, 40; Berzelius' Jahresber. XVI, 338) und Bouchardat (J. pharm. [2] XXIII, 454; Ann. Ch. Pharm. XXVII, 30; Berzelius' Jahresber. XVIII, 509).

Caoutchouc u. Gutta-Percha.

vor (1). *Isopren* wird der sehr flüchtige, bei 37 bis 38° siedende Kohlenwasserstoff genannt; dieses ergab — aus Caoutchouc wie aus Gutta-Percha dargestellt — nach wiederholter Rectification über Natrium die Zusammensetzung $C_{10}H_8$, die Dampfdichte 2,40 (berechnet 2,35), das spec. Gew. 0,6823 bei 20°; bei mehrmonatlichem Zutritt der Luft verdickte es sich und gewann es in Folge der Absorption von Ozon bleichende Wirkung, und bei nunmehriger Destillation trat heftige Einwirkung des Ozons auf den Kohlenwasserstoff ein, wobei ein plötzlich erstarrender weifser amorpher Rückstand von der Zusammensetzung $C_{10}H_8O$ blieb. Für *Caoutchin* — das aus Gutta-Percha wie das aus Caoutchouc dargestellte — wurde Himly's Formel $C_{20}H_{16}$ bestätigt gefunden, die Dampfdichte 4,65 (berechnet 4,70), das spec. Gew. 0,8420 bei 20°, der Siedepunkt 171°. Caoutchin und das isomere Terpentinöl wirken auf Brom in derselben Weise ein; 1 At. des Kohlenwasserstoffs entfärbt 4 At. Brom. Läfst man abwechselnd Brom und Natrium auf Caoutchin oder Terpentinöl einwirken, so entsteht Cymol $C_{20}H_{14}$, welches ganz den Geruch des aus dem Römisch-Kümmelöl abgeschiedenen Kohlenwasserstoffs hat; zugleich entsteht auch ein, vorläufig als *Paracymol* bezeichnetes, bei etwa 300° siedendes Oel von derselben Zusammensetzung. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Caoutchin wird dieses gröfstentheils zu einer dicklichen, dem Heveên ähnlichen Flüssigkeit, während sich zugleich eine kleine Menge einer Säure $C_{20}H_{16}S_2O_6$ bildet. Williams betrachtet die Einwirkung der Hitze auf Caoutchouc als das Aufbrechen des letzteren zu Substanzen, die in einfachen Beziehungen der Polymerie zu dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff stehen, und stützt sich vorzugsweise auf die Aehnlichkeit der Zusammensetzung des reinen Caoutchoucs mit der des Isoprens und des Caoutchins.

(1) Lond. R. Soc. Proc. X, 516; Phil. Mag. [4] XXI, 468; Chem. News II, 206; J. pr. Chem. LXXXIII, 188; Rép. chim. pure III, 200.

Caoutchouc u. Gutta-Percha.

Adriani's (1) Mittheilungen über den Saft von Ficus elastica und Isonandra Gutta, Caoutchouc und Gutta-Percha, enthalten fast nur die in einem vorhergehenden Jahresberichte (2) besprochenen Resultate früherer Untersuchungen jenes Forschers; weiter noch, dafs er in sehr reiner Gutta-Percha 87,91 pC. C und 11,94 H, und in solcher, welche spröde geworden war, einen bis auf 20 pC. steigenden Sauerstoffgehalt (neben 71,09 pC. C und 8,37 H) fand (auch Caoutchouc unterliegt, wenn auch langsamer, solcher Veränderung; Adriani fand in Caoutchouc, welches monatelang über Schwefelsäure getrocknet und ziemlich spröde geworden war, 78,25 pC. C, 10,34 H, 11,40 O). — A. W. Hofmann (3) fand für Gutta-Percha, welche in Ostindien zur Legung von Telegraphenleitungen verwendet gewesen war und sich zu einer spröden Masse verändert hatte, dafs sie theilweise in Alkohol löslich geworden war (das ursprüngliche Material war in Alkohol unlöslich); kalter Alkohol entzog ihr eine bei 100° schmelzende spröde Substanz, worin 62,8 pC. C u. 9,3 H, siedender Alkohol dann eine ähnliche Substanz mit 67,7 pC. C u. 10,1 H, und das dann noch Rückständige, welches (wie auch die ursprüngliche Substanz) in Aether löslich war und aus dieser Lösung mittelst Alkohol ausgefällt im Allgemeinen die Eigenschaften der Gutta-Percha zeigte (sich auch in Chloroform und Benzol löste), ergab 88,1 pC. C und 12,5 H. Hofmann tritt der Ansicht bei, dafs die Veränderung, welche die Gutta-Percha an der Luft erleidet, durch Oxydation der ursprünglich sauerstofffreien Substanz bedingt wird (4).

---

(1) Chem. News II, 277, 289, 313. — (2) Jahresber. f. 1850, 519. — (3) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 87; Pharm. J. Trans. [2] II, 178; Ann. Ch. Pharm. CXV, 297; Dingl. pol. J. CLVIII, 77; Chem. Centr. 1860, 1009. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1859, 517 ff.

Farbstoffe. Farbstoff der Beeren von Rhamnus tinctoria.

Bezüglich der in den s. g. Gelbbeeren gefundenen Farbstoffe und der daraus darstellbaren Substanzen (1) hatte Hlasiwetz (2) vermuthet, das s. g. Xanthorhamnin möge mit Quercitrin, das daraus durch Spaltung mittelst Säuren gewonnene s. g. Rhamnetin mit Quercetin identisch sein. Bolley (3) betrachtet die Identität des s. g. Xanthorhamnins mit Quercitrin nicht als erwiesen; Quercetin ist aber nach ihm fertig gebildet in den Gelbbeeren enthalten, sofern roher (etwas Weingeist enthaltender) Aether den Gelbbeeren einen als mit Quercetin identisch zu betrachtenden Körper entzog. Darüber, ob das s. g. Chrysorhamnin, das Rhamnetin und das Quercetin identisch seien, äufsert sich Bolley zweifelnd (4). — Auch Hlasiwetz' Vermuthung, dafs das Luteolin mit dem Quercetin oder einem Spaltungsproducte des letzteren (5) übereinstimme, hält Bolley nicht für erwiesen.

Indigo.

Löwenthal (6) theilt Versuche mit, wonach die Reduction des Indigblau's durch Zinkpulver und Aetzlauge zwar im Kleinen in verschlossenen aber nicht im Grofsen in offenen Gefäfsen gelang, und schliefst, dafs im ersteren Falle der verstärkte Druck einen Antheil an der Wirkung gehabt haben möge.

W. Heldt (7) hat über das Bleichen des Indigblau's und des Isatins Mittheilungen gemacht. Er wiederholte und

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 474. — (2) Jahresber. f. 1859, 526. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXV, 54; aus d. Schweizer. Polytechn. Zeitschr. 1860, V, 53 in Dingl. pol. J. CLVII, 295 und durch d. Polytechn. Centralbl. 1860, 1125 in Chem. Centr. 1860, 651; Chem. Soc. Qu. J. XIII, 327. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXV, 57; in den anderen unter (3) citirten Aufsätzen wird die Identität des Chrysorhamnins mit Quercetin als möglich bezeichnet. Dafs die Eigenschaften des Rhamnetins und des Quercetins sehr verschiedene seien, auch Xanthorhamnin und Quercitrin keineswegs als identisch zu betrachten seien, hat Galletly (Chem. News III, 196) erinnert. — (5) Jahresber. f. 1859, 526. — (6) J. pr. Chem. LXXIX, 480. — (7) Aus d. Verhandl. d. Vereins zur Beförd. d. Gewerbfleifses in Preufsen 1860, 191 in Dingl. pol. J. CLIX, 302; Chem. Centr. 1861, 261.

bestätigte Schönbein's Versuche über die Entbläuung von schwefels. Indigolösung durch saure schwefligs. Salze (1), und erklärt sie durch den Widerstreit zweier Kräfte, ausgeübt einerseits durch die schweflige Säure, welche eine entfärbte Verbindung herzustellen strebe, und andererseits durch die Schwefelsäure der schwach sauer erhaltenen Indigolösung, welche jene Verbindung zu zerstören suche, um eine blaue Auflösung zu bilden. Er theilt noch weitere Versuche über die Reduction des Indigo's durch Traubenzucker und Kali mit, ferner über die Einwirkung von schwefliger Säure auf alkoholische Lösung von Isatin; wir heben hier nur hervor, dafs eine Reduction des Isatins zu Indigoblau oder reducirtem Indigo, mittelst schwefliger Säure eben so wenig wie mittelst ätherischer Oele in der Wärme, nicht gelang. Zinin's Cyanwasserstoff-Benzil (2) wird bei dem Erhitzen in geschlossenen Röhren nicht zu dem eben so zusammengesetzten Indigweifs, sondern es erleidet auch unter diesen Umständen die Spaltung zu Cyanwasserstoff und Benzil. Auch Heldt's Erwartung, bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf schmelzendes Cyankalium könne das dem Cyanbenzoyl isomere Indigblau entstehen, fand sich nicht bestätigt.

Isatin.

A. W. Hofmann (3) hat die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Isatin untersucht. Die Erwartung, es könne hierbei das Isatin $C_{16}H_5NO_4$ in wasserfreie Naphtalinsäure $C_{16}H_4O_6$ übergehen, fand sich nicht bestätigt. Wird ein Strom salpetriger Säure zu in Wasser zertheiltem Isatin geleitet, so löst sich letzteres bald; die resultirende Flüssigkeit ergab, wenn die darin entstandene Salpetersäure durch Eindunsten unter wiederholtem Zusatz von Wasser bei 100°, oder durch Eindampfen nach Zusatz von Alkali, oder durch

(1) Jahresber. f. 1858, 472. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXXIV, 189; Berzelius' Jahresber. XXI, 357. — (3) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 78; Ann. Ch. Pharm. CXV, 279; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXII, 383; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 603; Rép. chim. pure III, 71.

Einlegen von Stücken kohlens. Kalks schon während des Einleitens der salpetrigen Säure beseitigt wurde, Nitrosalicylsäure, und wenn sie mit dem ganzen Gehalt an Salpetersäure ohne Zusatz von Wasser oder Alkali eingedampft wurde, Pikrinsäure.

Ueber Farbstoffe vgl. auch bei Pflanzenchemie und den Bericht über technische Chemie bei Färberei.

Holzfaser: Schiessbaumwolle (Pyroxylin).

Bezüglich der Selbstzersetzung des Pyroxylins, wobei es zu gummiartiger Substanz wird, betrachtet A. Hardwich (1) das Licht als eine der sie bedingenden Ursachen, welcher Betrachtung A. Davanne (2) widerspricht. Wie A. W. Hofmann (3) mittheilt, war Pyroxylin, das von 1847 bis 1859 in einer Glasflasche mit eingeriebenem Stöpsel aufbewahrt worden war, nach vorgängigem Zerfallen zu einer pulverigen Substanz (wobei sich rothe Dämpfe zeigten) zu einer gummiartigen, mit Krystallnadeln durchzogenen Masse zerflossen; die Krystalle erwiesen sich als Oxalsäure, die zähe Masse zeigte alle Eigenschaften des gewöhnlichen Gummi's.

Stärkmehl.

Nach F. Mohr (4) entsteht, wenn man Stärkmehl mit wenigen Tropfen Wasser zertheilt und nun eine concentrirte Chlorzinklösung damit anreibt (5), bei gewöhnlicher Temperatur ein dicker Kleister, der durch allmäliges Bei-

(1) Aus d. Lond. Photograph. Journ. in Rép. chim. appliquée II, 65. — (2) Rép. chim. appliquée II, 65. Nicklès (J. pharm. [3] XXXIX, 158) theilt eine Beobachtung von Lepage mit, wonach von demselben Pyroxylinpräparat ein jeden Tag mehrstündiger Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzter Theil der Zersetzung unterlag, während ein anderer im Dunkeln aufbewahrter Theil unverändert blieb. — (3) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 76; Ann. Ch. Pharm. CXV, 282; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 976; Rép. chim. appliquée III, 119. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXV, 211; Dingl. pol. J. CLVII, 345. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1856, 670.

Stärkmehl. mischen von Wasser zu einer trüben, mit Jod sich bläuenden Flüssigkeit wird. Letztere wird durch Filtriren nicht klar, aber nach dem Ausfällen des Zinks mittelst kohlens. Natrons läfst sich ein klares, die Jodreaction sehr stark zeigendes Filtrat erhalten. Mohr betrachtet als wahrscheinlich, dafs das Chlorzink die Hüllen der Stärkmehlkörnchen löse, wodurch der Inhalt derselben in Wasser löslich werde. — Flückiger (1) hat das, was für die Löslichkeit des Kartoffel-Stärkmehls oder einer in demselben enthaltenen Substanz in kaltem Wasser angeführt worden ist (2), auf andere Stärkmehlarten auszudehnen und so den Beweis für die Löslichkeit des Stärkmehls zu vervollständigen gesucht. Statt die Stärkmehlkörnchen mit Wasser zu zerreiben, übergiefst er sie mit concentrirter Chlorcalciumlösung, wo sie allmälig (öfteres Schütteln wirkt wesentlich befördernd) ihre Form verlieren; von der resultirenden schleimigen Masse läfst sich die Chlorcalciumlösung abgiefsen, und die erstere giebt dann bei dem Schütteln mit dem 100- bis 150fachen Gewichte Wasser eine steife Gallerte, mit mehr Wasser eine klar filtrirbare, die Jodreaction und alle von Delffs (3) für s. g. Amylogenlösung angegebenen Reactionen zeigende Flüssigkeit. Aus der filtrirten Flüssigkeit wird durch Alkohol eine flockige, auf dem Filter coagulirtem Eiweifs ähnlich sehende, zu gummiartiger Masse eintrocknende Substanz gefällt, welche noch feucht sich in warmem Wasser leicht löst, einmal getrocknet aber nicht mehr in Wasser löslich ist, auch durch Behandlung mit Chlorcalcium dann nicht mehr löslich gemacht wird, in wässeriger ammoniakalischer Kupferoxydlösung nur aufquillt, ohne sich zu lösen. Die filtrirte verdünnte Amylogenlösung wird durch Jod ohne Trübung gebläut.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 40; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 104. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 544 f. — (3) Jahresber. f. 1859, 545.

Stärkmehl.

H. Reinsch (1) machte Mittheilung über das Verhalten von Brom und Chlor gegen Jodstärkmehl, namentlich dafs durch Jodtinctur gebläutes Stärkmehl durch Brom und Chlor entfärbt, durch Jodkalium und Salpetersäure gebläutes aber zunächst smaragdgrün gefärbt werde.

In Beziehung auf die Entfärbung des durch Jod gebläuten Stärkmehls beim Erhitzen einer es enthaltenden Flüssigkeit sucht E. Baudrimont (2) darzuthun, dafs diese Entfärbung auf der Ausscheidung von Jod beruht, welches aus der Flüssigkeit austretend eine Dampfschichte über derselben bilden kann, und dafs das Wiedererscheinen der Bläuung beim Erkalten auf dem Wiedereintreten des in dieser Dampfschichte enthalten gewesenen Jods in die Flüssigkeit beruht; eine Lösung von Jodstärkmehl bleibt nach ihm auch bei Siedehitze blau, wenn in ihr ein Ueberschufs von Jod erhalten wird. Personne (3) betrachtet die Entfärbung des Jodstärkmehls beim Erhitzen als auf drei Ursachen beruhend : der Verflüchtigung eines Theils des Jods, dem Eintreten eines anderen Theils des Jods in eine noch nicht näher bekannte farblose Verbindung mit Stärkmehl, welche durch Zusatz von Chlor oder Salpetersäure gebläut wird, und endlich der Veränderung des Stärkmehls selbst, welches bei dem Erhitzen unter diesen Umständen löslich und damit zur Hervorbringung der blauen Färbung durch Jod unfähig werden kann. Duroy (4) gab an, eine farblose Verbindung von Jod und Stärkmehl lasse sich erhalten *1*) durch Kochen einer sehr verdünnten Lösung der blauen Verbindung bis zu dauernder Entfärbung (wobei aber ein Theil des Stärkmehls zu Glucose

(1) N. Jahrb. Pharm. XIII, 354. — (2) Compt. rend. LI, 825; J. pharm. [3] XXXIX, 45; Bull. soc. chim., séance du 23 Novembre 1860; im Ausz. Rép. chim. appliquée II, 392; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 27. — (3) J. pharm. [3] XXXIX, 49; im Ausz. Rép. chim. appliquée III, 71. — (4) Compt. rend. LI, 1031; Rép. chim. pure III, 75; J. pr. Chem. LXXXII, 382; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 88.

Stärkmehl. wird), 2) durch Zusatz von gewaschener Bierhefe zu löslichem blauem Jodstärkmehl, Zusatz von Wasser nach eingetretener Entfärbung des Gemisches, Filtriren, vorsichtiges Eindampfen des Filtrats und Befreien des Rückstands von Glucose mittelst Alkohol; diese Verbindung sei farblos, unkrystallisirbar, gummiartig, süfs, in Wasser leichtlöslich, in Alkohol unlöslich, bläue sich bei Zusatz von Chlorwasser oder Salpetersäure. Aber er fand später (1), dafs bei längerem Waschen dieser Substanz mit Alkohol jodfreies Stärkmehl zurückbleibt, während eine jodhaltige organische Substanz, die noch nicht näher untersucht ist, in Lösung gehe.

Musculus (2) bestreitet, dafs das Stärkmehl bei der Umwandlung zu Zucker erst zu Dextrin werde, welches dann unter Wasseraufnahme in Zucker übergehe; er glaubt in der Bildung von Dextrin und Zucker aus Stärkmehl eher eine Zersetzung des letzteren sehen zu müssen. Bei der Einwirkung von Diastaselösung auf Stärkmehl bei 70 bis 75° treten Dextrin und Zucker gleichzeitig auf; in der Flüssigkeit finden sich auf 1 Aeq. Zucker 2 Aeq. Dextrin, welches letztere nicht weiter durch die Diastase verändert werde. Auch verdünnte Schwefelsäure lasse zunächst aus Stärkmehl rasch 1 Aeq. Zucker auf 2 Aeq. Dextrin entstehen, und letzteres werde dann bei weiterem Kochen nur sehr langsam zu Zucker umgewandelt.

Dextrin. E. F. Anthon (3) untersuchte die Löslichkeit des Dextrins in Weingeist. Das Dextrin war aus Kartoffelstärkmehl mittelst Malz in gewöhnlicher Weise dargestellt, mittelst Weingeist von Zucker befreit, bei 100° getrocknet. Nach Anthon's Versuchen ist solches Dextrin in kaltem und in siedendem Weingeist von 0,837 und 0,880 spec.

(1) J. pharm. [3] XXXIX, 94. — (2) Ann. ch. phys. [3] LX, 203; Compt. rend. L, 785; Instit. 1860, 147; J. pharm. [3] XXXVII, 419; Dingl. pol. J. CLVIII, 424; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 379; Chem. Centr. 1860, 602. — (3) Dingl. pol. J. CLV, 458; Chem. Centr. 1860, 347.

Gew. unlöslich, entzieht jedoch dem Weingeist von letzterer Stärke etwas Wasser und erweicht darin; Weingeist von 0,910 spec. Gew. löst mehr, bei Siedehitze bis zu 3 pC. Dextrin (von diesen scheiden sich beim Erkalten etwa 2,1 pC. wieder aus), und Weingeist von 0,950 spec. Gew. löst in der Wärme gegen $^1/_3$ seines Gewichtes an Dextrin, von welchem er etwa die Hälfte beim Erkalten ausscheidet.

Gummi.

L. Roussin (1) hat die Farbenerscheinungen, welche arabisches Gummi (in Folge der ungleichen Spannung in der amorphen Masse) im polarisirten Lichte zeigt, beschrieben.

Fremy (2) veröffentlichte Untersuchungen über die Zusammensetzung der Gummiarten und die Bildung der letzteren in den Pflanzen. — Das arabische Gummi betrachtet er als eine Verbindung von Kalk mit einer sehr schwachen, in Wasser löslichen, als *Gummisäure* bezeichneten Säure (3). Letztere wird durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure zu isomerer unlöslicher *Metagummisäure*; giefst man syrupdicke Gummilösung zu concentrirter Schwefelsäure und läfst die aufschwimmende Schichte mehrere Stunden lang mit der Säure in Berührung, so wird jene Schichte zu einer selbst in siedendem Wasser unlöslichen Membran (auch unter verstärktem Druck wird diese bei 100° durch Wasser nicht gelöst), welche aber schon durch Erwärmen mit geringen Mengen Basen (Alkalien oder alkalischen Erden) zu löslicher Gummisäure umgewandelt wird. Dafs das gewöhnliche arabische Gummi gummis. Kalk ist, folgert Fremy aus dem nie

(1) J. pharm. [3] XXXVII, 401. — (2) Compt. rend. L, 124; J. pharm. [3] XXXVII, 81; im Ausz. Instit. 1860, 17; Rép. chim. pure II, 104; Rép. chim. appliquée II, 7; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 223; Chem. Centr. 1860, 607; Pharm. J. Trans. [2] I, 518. — (3) Vgl. Neubauer's Betrachtung des arabischen Gummi's als eines sauren Salzes des Arabins mit Kalk, Magnesia und Kali im Jahresber. f. 1857, 496.

Gummi. fehlenden, 3 bis 4 pC. betragenden Kalkgehalt desselben und aus der Identität der durch Kochen der Metagummisäure mit Kalk erhaltenen Substanz mit dem arabischen Gummi. Läfst man auf Gummi Oxalsäure einwirken, so ist die Entziehung des Kalks nicht von einer Umwandlung der Gummisäure in Metagummisäure begleitet, aber bei schwachem Rösten des Gummi's mit Oxalsäure tritt diese Umwandlung ein. Gélis' Beobachtung (1), dafs das arabische Gummi durch mehrstündiges Erhitzen auf 150° zu einer in Wasser unlöslichen, erst nach längerem Kochen mit Wasser sich wieder lösenden Gummiart wird, beruht nach Fremy auf der Umwandlung des gummis. Kalks in metagummis. Kalk durch die Hitze, und die Rückbildung des ersteren aus dem letzteren bei längerem Kochen desselben mit Wasser. Fremy vergleicht die Beziehungen des arabischen Gummi's zu der unlöslichen Metagummisäure denen der löslichen Pektinsubstanzen zu der unlöslichen Pektose. In der Metagummisäure wurden 41,1 u. 40,8 pC. C, 5,9 u. 6,1 H gefunden. Das in dem Kirschgummi enthaltene unlösliche Cerasin ist metagummis. Kalk; es wird bei Behandlung mit kohlens. Alkalien rasch unter Bildung von kohlens. Kalk und eben solcher Gummiarten, wie sie bei Einwirkung von Basen auf Metagummisäure entstehen, angegriffen; durch verdünnte Säuren wird es in der Kälte unter Ausscheidung von Metagummisäure zersetzt; es ist mit dem eben besprochenen, von Gélis durch Erhitzen des arabischen Gummi's erhaltenen Körper identisch. Die Umwandlung des Cerasins zu arabischem Gummi, welche durch längeres Kochen mit Wasser bewirkt werden kann, scheint auch in Pflanzen vor sich zu gehen, und es ist natürlich, dafs Gemische dieser beiden isomeren Substanzen vorkommen. Das Bassoragummi enthält eine gelatinöse saure, der Metagummisäure ähnliche

(1) Jahresber. f. 1857, 496.

aber nicht mit ihr identische Substanz, welche mit Alkalien und alkalischen Erden gummiartige, in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Verbindungen giebt, die aber durch essigs. Bleioxyd gefällt werden, was für das arabische Gummi nicht der Fall ist.

Fermond (1) hat eine Beobachtung über Umwandlung von Senegalgummi zu Zucker veröffentlicht; hiernach war eine Lösung von Senegalgummi nach zweijährigem Stehen an einem dunklen Ort zu zwei Schichten geworden, einer unteren undeutlich krystallinischen rein süfs schmeckenden, einer oberen flüssigen, anscheinend unkrystallisirbaren Zucker enthaltenden.

Rohrzucker.

H. Karsten (2) hat die Einwirkung des Sauerstoffs auf trockene stickstofffreie organische Körper, namentlich auf Zucker untersucht. Nach seinen Versuchen bildet Zucker bei der Einwirkung trockener atmosphärischer Luft langsam Kohlensäure (ebenso Stärkmehl, arabisches Gummi, Wachs, Colophonium u. a.; Stärkmehl gab die geringste, Colophonium die gröfste Menge Kohlensäure), selbst unter 0° und bei Abschlufs des Lichtes (bei Anwendung ozonisirter Luft ist die Kohlensäurebildung viel beträchtlicher); zugleich bildet sich auch Wasser, dessen Menge indessen nicht in constantem Verhältnifs zu der der Kohlensäure gefunden wurde. Nach 1jährigen Ueberleiten trockener Luft über Zucker liefs letzterer keine Veränderung seiner Eigenschaften erkennen. Nach Karsten sind die einfachen Kohlehydrate und andere stickstofffreie organische Körper, wenn gleich nur langsam, doch bei Bewegung und Erneuerung der Luft fortdauernd in ununterbrochener Zersetzung durch Oxydation zu Kohlensäure und Wasser begriffen; weder die Gegenwart von Wasser, noch ein

(1) Aus d. Travaux de la soc. d'émul. pour les sc. pharmac. III, 165 in Rép. chim. appliquée II, 59. — (2) Pogg. Ann. CIX, 346; Berl. Acad. Ber. 1860, 38; J. pr. Chem. LXXIX, 226; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XV, 351; Rép. chim. pure II, 237.

Rohrzucker. Verwesungserreger, noch erhöhte Temperatur sind nothwendige Bedingungen für diesen Zersetzungsprocefs organischer Verbindungen. In gröfserer Menge, als im trockenen Zustande, gaben Stärkmehl in Wasser gekocht und Rohrzucker in wässeriger Lösung bei der Einwirkung atmosphärischer Luft Kohlensäure. Aus Versuchen, wo trockene kohlensäurefreie atmosphärische Luft andauernd über wiederholt bei Luftabschlufs geglühten, noch warm in den Apparat gebrachten Kienrufs geleitet wurde, schliefst Karsten, dafs auch reiner fein zertheilter Kohlenstoff in trockener Luft mit dem Sauerstoff derselben sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Kohlensäure verbindet, und zwar in nicht ganz unbedeutender Menge.

J. J. Pohl (1) empfiehlt zur Darstellung des Caramels, Rohrzucker mittelst eines Oelbades auf 210 bis höchstens 215° (oberhalb letzterer Temperatur entsteht unlösliche Substanz in gröfserer Menge) zu erhitzen, bis die anfangs geschmolzene und sich stark aufblähende Masse wieder erstarrt und keine Wasserdämpfe mehr entweichen, das gepulverte Product mit Alkohol von etwa 0,834 spec. Gew. wiederholt zusammenzustellen bis die abgegossene Flüssigkeit nicht mehr bitter schmeckt, und aus dem ungelöst Gebliebenen das Caramel mit lauem Wasser auszuziehen (das Wasser läfst mehr oder weniger von einer dem Caramelan Völckel's (2) ähnlichen Substanz ungelöst). Was der Alkohol aufnahm, bleibt nach dem Eindampfen der Lösung im Wasserbad als syrupdicke braune Masse zurück, welche alle Eigenschaften des Assamars besitzt (3). Pohl theilt mit, dafs wässerige Assamarlösung bei mehrjährigem Stehen süfsen Geschmack annahm; auf Grund davon, dafs hier wohl eine Umwand-

(1) Wien. Acad. Ber. XLI, 623; J. pr. Chem. LXXXII, 148; Chem. Centr. 1861, 317; im Ausz. Rép. chim. pure III, 157. Vgl. Nicklès' Bemerkungen J. pharm [3] XXXIX, 469. — (2) Jahresber. f. 1852, 651. — (3) Vgl. daselbst, 652 f.

lung des Assamars zu Zucker stattgefunden hatte, bezweifelt Pohl die von Völckel dem Assamar beigelegte Formel $C_{20}H_{11}O_{11}$ (1).

Glucose.

E. F. Anthon (2) untersuchte die Löslichkeit des Traubenzuckers in Weingeist. Durch successives Eintragen von feingepulvertem entwässertem Traubenzucker in Weingeist von *S* spec. Gew., bei 17°,5 und unter stetem Umschütteln, wurden Lösungen erhalten, die in 100 Th. *A* Traubenzucker (immer wasserfreien), nach mehrstündigem Stehen aber nur noch *B* Traubenzucker enthielten:

S :	0,837	0,880	0,910	0,950
A :	1,95	9,30	17,74	36,45
B :	1,94	8,10	16,00	32,50.

100 Th. Wasser lösen 81,68 wasserfreien Traubenzucker bei 17°,5. 100 Th. siedender Weingeist von 0,837 spec. Gew. lösen 21,7, von 0,880 spec. Gew. 136,7 entwässerten Traubenzucker; bei dem Abkühlen dieser Lösungen krystallisirt Traubenzucker aus, aber die Flüssigkeiten bleiben doch noch längere Zeit übersättigt.

Berthelot (3) hat über einige Verbindungen aus Zucker und Säuren, deren Existenz er schon früher angekündigt hatte (4), ausführlichere Mittheilungen gemacht. Diese Verbindungen entstehen unter Elimination von Wasser bei dem Erhitzen von Säuren mit Traubenzucker (gewöhnlicher Glucose) oder Rohrzucker oder Trehalose; Berthelot derivirt sie von der Atomgruppe $C_{12}H_{10}O_{10}$, welche er, wie Gélis (S. 510), als Glucosan bezeichnet. Erhitzt man Stearinsäure mit vorher entwässertem Traubenzucker oder mit Rohrzucker 50 bis 60

(1) In Rép. chim. pure III, 158 wird erinnert, dafs Gerhardt (Traité de chim. org. 565) für das Assamar die Formel $C_{24}H_{13}O_{13}$ vorgeschlagen hatte. — (2) Dingl. pol. J. CLV, 386; Chem. Centr. 1860, 292; J. pharm. [3] XXXVII, 396. — (3) Ann. ch. phys. [3] LX, 93; im Ausz. Rép. chim. pure II, 427; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 56. — (4) Jahresber. f. 1855, 678.

Glucose. Stunden lang auf 120° oder mit Trehalose auf 180° (1), und reinigt das Product in der früher für die Darstellung ähnlicher Verbindungen angegebenen Weise (2), so erhält man die Verbindung $C_{84}H_{78}O_{14} = C_{12}H_{10}O_{10} + 2\,C_{36}H_{36}O_{4} - 4\,HO$, eine neutrale farblose feste Masse, die dem Stearin ähnlich und ebenso schmelzbar ist, in Aether sich leicht, auch in wasserfreiem Alkohol aber nicht in Wasser löst, Kupferoxyd in der alkalischen Lösung des weins. Salzes reducirt (diese Eigenschaft kommt auch den folgenden Verbindungen zu), bei gelindem Erhitzen mit einer Mischung von Salzsäure und Alkohol sich langsam unter Bildung von Stearinsäureäther, gährungsfähiger Glucose und einer geringen Menge humusartiger Substanz zersetzt. In ganz entsprechender Weise läfst sich eine Buttersäure-Verbindung $C_{28}H_{22}O_{14} = C_{12}H_{10}O_{10} + 2\,C_{8}H_{8}O_{4} - 4\,HO$ darstellen (3); dieselbe ist eine neutrale ölige dickliche gelbliche Flüssigkeit, leicht löslich in Aether und in wässerigem Alkohol, wenig löslich in Wasser, von intensiv bitterem Geschmack und schwachem aromatischem Geruch; sie macht auf Papier einen bleibenden Fettflecken; beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Ausstofsung des Geruchs nach gebranntem Zucker; durch verdünnte Schwefelsäure wird sie in gelinder Wärme zu Buttersäure und gährungsfähiger Glucose, durch eine Mischung von Salzsäure und Alkohol in der Kälte wie bei 100° zu Buttersäureäther

(1) Auch bei dem Erhitzen von Stearinsäure mit Stärkmehl auf 180° oder mit Holzfaser auf 200° entsteht eine geringe Menge einer der oben besprochenen Verbindung sehr ähnlichen oder mit ihr identischen Substanz. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 452; f. 1856, 659. — (3) Eine ähnliche oder identische Substanz wurde in geringer Menge erhalten bei dem Erhitzen von Dextrin mit Buttersäure auf 100°, Spuren einer solchen bildeten sich aus Baumwolle und Papier, die in einem Gemische von Schwefelsäure und Buttersäure zertheilt waren; eine ähnliche, aber mit der von dem Traubenzucker derivirenden Verbindung wohl nur isomere Substanz bildete sich bei dem Erhitzen von Milchzucker mit Buttersäure auf 100°.

Glucose.

und solcher Glucose zersetzt. Eine Essigsäure-Verbindung $C_{36}H_{32}O_{22} = C_{12}H_{10}O_{10} + 6\,C_4H_4O_4 - 12\,HO$ bildet sich bei 50 stündigem Erhitzen von entwässertem Traubenzucker oder Rohrzucker mit krystallisirbarer Essigsäure auf 100°, doch nur in geringer Menge (1); sie ist eine neutrale ölige farblose Flüssigkeit, löslich in Aether und in Alkohol, etwas auch in Wasser (auf Zusatz von Chlorcalcium zu der concentrirten wässerigen Lösung scheidet sie sich als ölige Schichte oben aus), schmeckt sehr bitter, zersetzt sich beim Erhitzen, wird beim Stehen an der Luft sauer, durch concentrirte Schwefelsäure sogleich geschwärzt, durch verdünnte Schwefelsäure und durch eine Mischung von Salzsäure und Alkohol in entsprechender Weise wie die vorhergehende Verbindung zersetzt. Eine Benzoësäure - Verbindung $C_{40}H_{18}O_{14} = C_{12}H_{10}O_{10} + 2\,C_{14}H_6O_4 - 4\,HO$ wird ebenso erhalten; sie ist eine neutrale dickliche, stechend und etwas bitter schmeckende, in Aether und in Alkohol lösliche, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, deren Verhalten dem der vorhergehenden Verbindungen ganz entsprechend ist. Eine Verbindung aus Alkohol und Glucose, Aethylglucose $C_{20}H_{18}O_{10} = C_{12}H_{10}O_{10} + 2\,C_4H_6O_2 - 4\,HO$, erhält man durch mehrtägiges Erhitzen von Rohrzucker, Bromäthyl und Kali in verschlossenen Röhren auf 100°, Schütteln des Productes mit Aether, Eindunsten der ätherischen Lösung und Trocknen des Rückstandes im leeren Raume bei wenig erhöhter Temperatur als ein ziemlich stark gefärbtes Oel, das in Wasser fast unlöslich ist, bitter schmeckt, schwach und angenehm riecht, nicht verdampft; auch diese Verbindung reducirt das Kupferoxyd in alkalischer Lösung des weins. Salzes; mit verdünnter Schwefelsäure anhaltend gelinde erwärmt zersetzt sie sich zu Alkohol und gährungsfähiger Glucose.

(1) Trehalose und Stärkmehl geben bei 180°, Dextrin bei 100° mit Essigsäure ähnliche Verbindungen; auch mit Milchzucker läſst sich eine analoge Substanz erhalten.

Glucose.

Gélis (1) hat, im Anschluſs an seine Untersuchung über die Einwirkung der Hitze auf Rohrzucker (2), Versuche über die Einwirkung der Hitze auf Glucose angestellt. Gewöhnliche (Stärkmehl-) Glucose verliert bekanntlich bei 100 bis 110° 2 Aeq. Wasser ohne erhebliche Färbung; dann aber auf 170° bis zum Austreiben weiterer 2 Aeq. Wasser erhitzt giebt sie eine mehr oder weniger stark gefärbte Masse, welche gröſstentheils aus einer farblosen, kaum noch süſsschmeckenden Substanz besteht, die nicht direct gährungsfähig ist aber durch Behandlung mit verdünnten Säuren zu Glucose umgewandelt und gährungsfähig wird; diese, nicht leicht rein zu erhaltende, Substanz ist wohl $C_{12}H_{10}O_{10}$, isomer mit dem Dextrin, aber mit viel schwächerem (auch nach Rechts gerichtetem) Rotationsvermögen begabt. Die Inulin-Glucose giebt unter denselben Umständen ähnliche Resultate, aber die Leichtzersetzbarkeit der Producte erschwert die Untersuchung derselben noch mehr. Gélis schlägt für die auf diese Art aus Stärkmehl-Glucose und Inulin-Glucose (Berthelot bezeichnet die letztere als Levulose) entstehenden Substanzen die Bezeichnungen *Glucosan* und *Levulosan* vor.

Geistige Gährung.

Ueber die geistige Gährung, die Umstände, unter welchen sie eintritt, und den Vorgang, auf welchem sie wesentlich beruht, sind Untersuchungen von van den Broek und Hoffmann bekannt geworden, welche zugleich auch die Fäulniſs thierischer Substanzen betreffen; wir nehmen hier auch das auf den letztern Vorgang Bezügliche mit auf.

J. H. van den Broek hat Untersuchungen, die er schon früher (3) angestellt und beschrieben hat, veröffentlicht (4). Seine Versuche mit gährungs- und fäulniſsfähigen

(1) Compt. rend. LI, 331; J. pharm. [3] XXXVIII, 263; im Ausz. Rép. chim. pure II, 479; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 57. — (2) Jahresber. f. 1859, 547. — (3) Annalen d. phys. u. chem. Section der Provincial-Gesellsch. f. Kunst u. Wissensch. zu Utrecht, 1858. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXV, 75; im Ausz. J. pharm. [3] XXXVIII, 317; Rép. chim. pure III, 29; Anzeige der Untersuchungen Compt. rend. L, 773.

Geistige Gährung.

Substanzen, wo er namentlich diese vor Zutritt der Luft geschützt über ausgekochtem Quecksilber aufsammelte und ihr Verhalten beobachtete, ergaben ihm folgende Resultate. Frischer Traubensaft, vor jedem Zutritt der Luft geschützt aufgesammelt und aufbewahrt, erleidet bei 26 bis 28° selbst während Jahren keine Veränderung. Die Gährung des Traubensaftes beruht auf der Vegetation der Hefezellen und ist ausschliefslich an diese geknüpft. Es ist nicht auf ganz entschiedene Weise dargethan, dafs Hefezellen oder Keime derselben in dem Safte reifer, ganz unversehrter Trauben enthalten sind. Der zur Entwickelung dieser Zellen in dem Safte und somit zur Einleitung der Gährung nöthige Anstofs wird nicht durch den Sauerstoff, sondern durch ein oder mehrere andere in der Luft enthaltene Agentien gegeben, welche durch Hitze zerstört und durch Baumwolle zurückgehalten werden können; diese Agentien fehlen indessen in einem begrenzten Volum atmosphärischer Luft ziemlich häufig. Die Gährung kann in dem frischen Traubensafte eingeleitet werden, ohne Mitwirkung irgend eines atmosphärischen Agens, durch nicht allzu alte Hefezellen, die niemals mit der Atmosphäre in Berührung waren. Frischer Traubensaft, welcher während einiger Minuten auf 100° erhitzt gewesen war, kommt häufig bei der Berührung mit der freien Luft nicht mehr in Gährung. Der Sauerstoff, obgleich er nicht die Gährung einleitet, wirkt doch auf den frischen und gekochten Traubensaft chemisch ein, in der Art, dafs er bald absorbirt und durch Kohlensäure ersetzt wird. Das Ozon ist auf die geistige Gährung und auf die Milchsäuregährung, eben so auf die Schimmelbildung ohne Einflufs. Das Eiweifs oder Eigelb, das arterielle Blut, die Galle und der Urin vom Hund oder Ochsen, alle im frischen Zustande angewendet, erleiden keine Veränderung nach dem Tode, in feuchtem Zustande und bei 25 bis 30°, wenn sie niemals mit der Atmosphäre in Berührung gebracht wurden und diese in absoluter Weise von ihnen abgeschlossen wird. In Berührung mit reinem Sauerstoff

Geistige Gährung.

oder mit durch Baumwolle filtrirter atmosphärischer Luft gehen diese Thiersubstanzen nicht in Fäulniſs über; doch verändern sie bei Einwirkung des Sauerstoffs ihr Ansehen und das Eiweiſs und das Eigelb wie auch die Galle nehmen dabei saure Reaction an. Thierische Materie, die in deutlicher Fäulniſs begriffen ist, oder die nur 24 Stunden lang dem Zutritte der freien Luft ausgesetzt war aber noch nicht beginnende Fäulniſs erkennen läſst, leitet die Fäulniſs bei den fünf vorhergenannten thierischen Substanzen ohne Mitwirkung der Atmosphäre ein. Für diese Substanzen findet, nach mikroscopischen Untersuchungen, keine Beziehung statt zwischen der Fäulniſs derselben und der Entwickelung oder dem Wachsthum der Vibrionen oder anderer mikroscopischer Organismen. Während van den Broek für die geistige Gährung die Vegetationstheorie als bewiesen betrachtet, nimmt er für die Erklärung der Fäulniſs die Theorie von der Uebertragung der chemischen Bewegung an, ist aber der Ansicht, daſs das die Fäulniſs einleitende chemische Ferment dieses Vermögen nicht durch seine Berührung mit dem Sauerstoff erlangt, sondern durch die mit einem andern in der Atmosphäre enthaltenen, durch Baumwolle zurückhaltbaren Agens.

Nach H. Hoffmann (1) stammt die in frischen ungekochten Obstsäften entstehende Hefe nicht aus dem Innern der Zellen der Früchte her, sondern von der Oberfläche der Früchte, wo ein Anflug von Pilzen (Oïdium, Monilia, Torula u. a.) sitzt, welcher in Wasser unter den zur Keimung günstigen Umständen Hefezellen bildet. Letztere entstehen aus solchen Pilzen, auch aus den Sporen der gewöhnlichsten Schimmelpilze (Ascophora und Penicillium), bei der Vegetation unterhalb der Oberfläche der Flüssigkeit, während bei der Vegetation in unmittelbarer

(1) Mohl u. Schlechtendal's botanische Zeitung, 1860, Nr. 5 u. 6; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXV, 228; Chem. Centr. 1860, 890; N. Arch. ph. nat. VII, 337.

Geistige Gährung.

Berührung mit der Luft (in günstigen Fällen aus der Bierhefe selbst) Fäden getrieben werden. Daſs die Zerlegung des Zuckers bei der geistigen Gährung ausschlieſslich und wesentlich durch die unmittelbare Berührung mit der lebenden Hefezelle hervorgerufen wird, geht nach Hoffmann u. a. daraus hervor, daſs an Schimmelsporen, die in einer gährungsfähigen Flüssigkeit in einem fast horizontal liegenden Glasröhrchen, so daſs die leichteren Sporen nicht an die der Luft zugekehrte Fläche der Flüssigkeit treten können, sich befinden, nach Tagesfrist bereits, und nur an ihnen, Gasentwickelung wahrgenommen wird; und namentlich daraus, daſs, wenn ein verticales Glasrohr mit Zuckerwasser gefüllt, die Flüssigkeit durch einen eingeschobenen Baumwollepfropf halbirt und auf diesen Hefe gegeben wird, in der oberen Hälfte Gährung eintritt und bis zum vollständigen Verschwinden des Zuckers verläuft, während in der unteren Hälfte der Zucker unzersetzt bleibt. Nicht alle Pilzsporen (z. B. nicht die Samen des Champignons) vermögen Gährung einzuleiten. Hoffmann erörtert noch, daſs nicht allein die Gährung, sondern auch die gewöhnlich in der freien Natur vorkommenden Fäulniſserscheinungen an die Einwirkung lebender Zellen, pflanzlicher oder thierischer oder beider zusammen, gebunden seien; es wurde bereits S. 110 erwähnt, daſs nach seinen Versuchen schon das Abhalten des Einfallens der in der Luft suspendirten Substanzen in fäulniſsfähige Flüssigkeit (z. B. Harn) durch Umbiegen einer die Luft zulassenden Glasröhre den Eintritt von Fäulniſs (wenn die Flüssigkeit vorher längere Zeit zum Sieden erhitzt und die während des Abkühlens in das Gefäſs eintretende Luft durch Baumwolle filtrirt war) verhindern kann. Hofmann zeigt noch durch einen einfachen Versuch, daſs Pilzsporen ihre Keimfähigkeit und ihre Zersetzung einleitende Wirkung nicht verlieren, wenn sie im trockenen Zustand längere Zeit auf 100° erhitzt werden (1).

(1) Vgl. hierüber auch Pasteur in Compt. rend. LII, 16; Instit. 1861, 8.

Geistige Gährung.

Pasteur's neuere Mittheilungen über den Ursprung der Fermente, dafs die Keime der Organismen, mit deren Entwickelung Gährungs- und Fäulnifserscheinungen zusammenhängen, in der Luft, aber nicht immer und an jedem Ort in derselben, suspendirt sind, wurden schon S. 108 f. kurz aufgezählt. Wir kommen auf diese Untersuchungen, wenn sie abgeschlossener und vollständiger vorliegen, zurück.

Die Untersuchungen über die geistige Gährung, welche Pasteur in den letzten Jahren beschäftigt haben und deren Resultate, in der Folge wie sie Pasteur durch einzelne Mittheilungen kennen lehrte, in diesen Berichten (1) bereits Besprechung gefunden haben, sind jetzt von ihm vervollständigt und mit den Einzelnheiten der Versuche zu einer umfassenden Abhandlung (2) zusammengestellt worden. Wir können von dieser hier nur den Inhalt und die Anordnung angeben, und von Einzelnheiten das, was dem früher bereits Mitgetheilten zur Ergänzung dient.

Nach der Erörterung, dafs unter geistiger Gährung die durch ein alkoholbildendes Ferment eingeleitete Gährung des Zuckers zu verstehen, behandelt Pasteur in dem ersten Theile seiner Abhandlung die Frage, was aus dem Zucker bei dieser Gährung wird. Er giebt in eingehender Weise eine historische Uebersicht der hierauf bezüglichen Arbeiten. Er führt den Beweis, dafs Glycerin und Bernsteinsäure bei der geistigen Gährung stets auftretende Producte sind, und beschreibt das von ihm eingeschlagene Verfahren, sie abzuscheiden und quantitativ zu bestimmen. Er zeigt, dafs die Elemente der Bernsteinsäure und des Glycerins dem Zucker und nicht der Hefe entlehnt werden. Er bespricht weiter, dafs Glycerin, Bernsteinsäure, Alkohol und Kohlensäure nicht die einzigen Producte der geistigen Gährung sind (3), sondern dafs der Zucker auch einen

(1) Jahresber. f. 1857, 508; f. 1858, 484; f. 1859, 549 ff. — (2) Ann. ch. phys. [3] LVIII, 323; im Ausz. Rép. chim. pure II, 230. — (3) Nach vergleichenden Versuchen über die Producte der Gährung

Geistige Gährung.

Theil seiner Elemente an die Hefe abtritt, namentlich zur Bildung von Cellulose der bei der Gährung neu entstehenden Hefekügelchen beiträgt. Er theilt Versuche mit, nach welchen sich bei der Gährung von Zucker weniger Kohlensäure entwickelt, als der bisher angenommenen Gleichung : $C_{12}H_{11}O_{11} + HO = 2 C_4H_6O_2 + 4 CO_2$ entspricht. Er erörtert, dafs das Verhältnifs der von ihm gefundenen Mengen Bernsteinsäure und Glycerin sich durch die Gleichung :

$$\underset{\text{Zucker}}{49 C_{12}H_{11}O_{11}} + 109 HO = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{12 C_8H_6O_8} + \underset{\text{Glycerin}}{72 C_6H_8O_6} + 60 CO_2$$

ausdrücken läfst. Er zeigt ferner noch, dafs die Bildung von Milchsäure bei der geistigen Gährung des Zuckers nicht etwas Wesentliches, sondern nur etwas Zufälliges ist. Auf die Ursachen, wefshalb unter verschiedenen Umständen die Producte der geistigen Gährung nicht immer in ganz demselben Verhältnisse auftreten, geht Pasteur jetzt noch nur im Allgemeinen ein.

verschiedener Zuckerarten schliefst Pasteur, dafs der unkrystallisirbare Zucker und die Lactose (Jahresber. f. 1856, 645) die gröfsten Mengen Glycerin und Bernsteinsäure bilden, dafs für die vollständige Vergährung des Rohrzuckers am wenigsten Hefebildung nothwendig ist, und dafs die Glucose in der kürzesten Zeit gährt. Im Widerspruch mit Rose's Angaben (Pogg. Ann. LII, 293; Berzelius' Jahresber. XXII, 481) über die verschiedene Gährungsfähigkeit von Rohrzucker und Glucose und die für die Vergährung dieser Zuckerarten nöthigen verschiedenen Hefemengen bemerkt Pasteur, dafs die Glucose zwar etwas rascher und leichter gährt als Rohrzucker, der Unterschied aber nicht so erheblich ist, und dafs beide Zuckerarten für die vollständige Vergährung gleich viel Hefe brauchen. Betreffs der Frage, ob der Rohrzucker bei der Gährung vor der Spaltung zu Glucose umgewandelt werde, ist Pasteur der Ansicht, dafs die Bildung von Glucose auf der von Bernsteinsäure beruhe aber nur Etwas Accessorisches sei, und dafs der Rohrzucker allerdings als solcher gähren könne und nicht nothwendig erst, in Folge einer eigenthümlichen Wirkung der Hefekügelchen, zu Glucose umgewandelt werden müsse (vgl. Dubrunfaut's Angaben im Jahresber. f. 1847 u. 1848, 792 u. f. 1849, 464 und Berthelot's Versuche im vorliegenden Jahresber. S. 518 ff.).

Geistige Gährung.

In dem zweiten Theile seiner Abhandlung behandelt Pasteur die Frage, was bei der geistigen Gährung aus dem Ferment wird. Er giebt auch wieder zuerst eine eingehende historische Uebersicht der Untersuchungen hierüber und der Ansichten über die Wirkungsweise der Hefe. Er legt dann seine eigenen Untersuchungen darüber dar, daſs der Stickstoff der Hefe bei der geistigen Gährung niemals zu Ammoniak wird, sondern daſs im Gegentheil der gährenden Flüssigkeit zugesetztes Ammoniak verschwindet; ferner darüber, daſs in einer Zucker, ein Ammoniaksalz und phosphors. Salze enthaltenden Flüssigkeit Hefe sich ausbilden kann (1). Er wendet sich dann zur Untersuchung der Beziehungen zwischen der Hefe und dem Zucker, und bespricht die Structur und die Entwickelung der Hefekügelchen (2). Er bekennt sich zu der Ansicht, daſs der Zucker die geistige Gährung nur bei Gegenwart lebender Hefekügelchen zeigt, und daſs diese Kügelchen sich nur bei Anwesenheit von Zucker oder eines Kohlehydrats und unter Gährung dieser Substanz bilden. — Pasteur theilt hier ausführlich die Resultate seiner Untersuchungen darüber mit, wie sich die Hefe in reinem Zuckerwasser und wie in solchem verhält, welches eiweiſsartige Substanzen enthält. Er bestreitet, daſs in dem ersteren Falle das Ferment wirke ohne sich zu reproduciren, in dem letzteren

(1) Bezüglich einer Ankündigung Couturier's (Compt. rend. LI, 132; Rép. chim. appliquée II, 275), daſs die Fermente den Stickstoff der Luft unter gleichzeitiger Zersetzung des Wassers assimiliren können, ist Nichts Specielleres bekannt geworden. Vgl. auch Boussingault's Resultate S. 109. — (2) Pasteur bezweifelt, daſs die Ober- und die Unterhefe wesentlich verschiedene Hefearten seien, ist vielmehr geneigt, die Oberhefe als aus jüngeren und zum Knospen geeigneteren, die Unterhefe als aus dichteren älteren, weniger kräftig die Gährung einleitenden Hefekügelchen bestehend zu betrachten. Er bezweifelt auch, daſs eine Vermehrung der Hefe in der Art stattfinde, daſs einzelne Zellen zerplatzen und die in ihnen enthaltenen Körnchen sich zu neuen Zellen ausbilden.

Geistige Gährung.

aber wirke und sich gleichzeitig weiter entwickele. Pasteur zeigt, dafs auch im ersteren Falle weitere Entwickelung und Ausbildung von Hefekügelchen vor sich geht, dafs aber hier nach beendigter Gährung der ganze Stickstoffgehalt, welcher in der ursprünglichen Hefe theilweise noch in löslicher Form enthalten war, zuletzt in unlöslicher Form in den neu gebildeten Hefekügelchen enthalten ist, während in dem letzteren Falle nach beendigter Gährung noch die meisten neu gebildeten Zellen mit löslichen stickstoffhaltigen und unorganischen Substanzen gefüllt sind, die nach dem Einbringen in eine neue Menge Zuckerwasser eine weitere Entwickelung und Bildung neuer Zellen möglich machen. Er widerlegt, dafs bei der Gährung von reinem Zuckerwasser die zugesetzte Hefe zum Theil zerstört werde, bei der Gährung einer aufser Zucker auch stickstoffhaltige Substanzen enthaltenden Flüssigkeit hingegen an Menge zunehme. Nach ihm ist das Gewicht der Hefe nach der Vergährung von reinem Zuckerwasser + dem der stickstoffhaltigen Extractivsubstanz, welche aus der Hefe stammt und in der vergohrenen Flüssigkeit gelöst ist, stets (um 1,2 bis 1,5 pC. vom Gewicht des Zuckers) gröfser als das Gewicht der ursprünglich zugesetzten Hefe, und die Abnahme der Hefe bei der Gährung von reinem Zuckerwasser nur dann scheinbar eintretend, wenn man viel Hefe zusetzte und von dieser sich ein gröfseres Gewicht löste als das der sich in derselben Zeit bildenden Hefekügelchen ist; bei der Vergährung von Zuckerwasser, welches eiweifsartige Substanzen enthielt, wurde der Gewichtszuwachs neugebildeter Hefe und löslicher Substanz selbst etwas kleiner (etwa 1 pC. vom Gewichte des Zuckers betragend) gefunden; Pasteur betrachtet den Vorgang unter beiderlei Umständen als wesentlich denselben, und die geringe Verschiedenheit in dem Zuwachs an Hefe als darauf beruhend, dafs die in einer Flüssigkeit mit reichlicherem Stickstoffgehalt sich bildenden Hefekügelchen kräftiger wirken und bei gleichem Gewicht mehr Zucker

Geistige Gährung.

zersetzen, als die in weniger Nahrungsstoff für die Entwickelung der Hefepflanze bietender Flüssigkeit sich bildenden. Die zu reinem Zuckerwasser gesetzte Hefe lebt in diesem auf Kosten des Zuckers und der in ihr selbst enthaltenen stickstoffhaltigen und unorganischen Substanzen; dafs in einer einen Ueberschufs von Zucker enthaltenden Flüssigkeit die Gährung fast ins Unbestimmte andauern kann, erklärt sich daraus, dafs die älteren Hefekügelchen den in unlöslicher Form in ihnen enthaltenen Stickstoff allmälig wieder in Form löslicher Substanzen in die Flüssigkeit treten lassen, welcher dann wieder den sich neu bildenden Hefekügelchen als Nahrung dienen kann. Während der Gährung vermindert sich der Stickstoffgehalt der Hefe einmal in Folge der Zunahme derselben auf Kosten des stickstofffreien Zuckers, dann auch in Folge der Löslichkeit gewisser stickstoffhaltiger Substanzen der Hefe. — Von Pasteur's weiterer Untersuchung, dafs bei jeder geistigen Gährung ein Theil des Zuckers durch die Hefe zu Cellulose und zu Fett assimilirt wird, sind die wesentlichen Resultate schon im vorhergehenden Jahresberichte mitgetheilt worden; ebenso auch, dafs bei der Einwirkung der Hefe auf sehr kleine Mengen Zucker nach der Verzehrung des letzteren die Entwickelung der jüngeren Hefekügelchen noch auf Kosten der älteren fortdauert, und dann mehr Alkohol und Kohlensäure erhalten wird als dem Gewicht des vergohrenen Zuckers entspricht.

Pasteur schliefst seine Abhandlung mit Anwendungen einiger der gefundenen Resultate für die Erkenntnifs der Zusammensetzung verschiedener gegohrener Flüssigkeiten, und beschreibt namentlich das von ihm angewendete Verfahren, das Glycerin und die Bernsteinsäure im Wein nachzuweisen und zu bestimmen. Die Resultate sind auch schon früher mitgetheilt worden.

S. g. Glucose-Gährung.

Berthelot (1) bestreitet, dafs die Umwandlung des

(1) Compt. rend. L, 980; Instit. 1860, 203; J. pharm. [3] XXXVIII,

S. g. Glucose-Gährung.

Rohrzuckers zu Glucose (umgewandeltem Zucker) bei der geistigen Gährung etwas Accessorisches sei und auf der Einwirkung der sich bildenden Bernsteinsäure beruhe (wie dies Pasteur annahm; vgl. S. 515); er betrachtet vielmehr jene Umwandlung als auf einer eigenthümlichen s. g. Glucose-Gährung beruhend. Durch vergleichende Versuche über die Einwirkung der Bierhefe und die der Bernsteinsäure auf Rohrzucker zeigt er, daſs, während in einer Rohrzuckerlösung bei der durch Hefe eingeleiteten Gährung sehr viel umgewandelter Zucker entsteht, sich letzterer innerhalb derselben Zeit nur in verschwindend kleiner Menge in eben so verdünnter Zuckerlösung bildet, welche mit mehr Bernsteinsäure versetzt ist, als aus der darin enthaltenen Quantität Rohrzucker bei der Gährung desselben entstehen kann. Auch in (durch zugesetztes zweifach-kohlens. Natron) alkalischer Lösung von Rohrzucker bildet sich bei der durch Bierhefe eingeleiteten (unter diesen Umständen langsamer eintretenden) geistigen Gährung erheblich viel umgewandelter Zucker. Berthelot betrachtet es hiernach als bewiesen, daſs nicht eine Säure sondern die Bierhefe selbst die Umwandlung des Zuckers bewirkt; zur Entscheidung der Frage, ob dieses Vermögen der Bierhefe als Ganzes oder einem ihrer Bestandtheile zukommt, stellte er folgende Versuche an. Die durch Zertheilen von Bierhefe in der zweifachen Menge Wasser, mehrstündiges Stehenlassen in der Kälte und Filtriren erhaltene Flüssigkeit bewirkt, zu Rohrzuckerlösung gesetzt welcher etwas zweifach-kohlens. Natron beigemischt ist, die Umwandlung des Zuckers, ohne daſs die Lösung sauer würde; geistige Gährung tritt hierbei nicht ein. Das von Berthelot in solcher Flüssigkeit angenommene Ferment, welches die Umwandlung des Zuckers bewirkt, läſst sich nach ihm durch Mischen jener Flüssigkeit mit dem gleichen

33; Rép. chim. pure II, 272; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 458; Chem. Centr. 1860, 606.

S. g. Glucose-Gährung.

Volum Alkohol in Form weifser Flocken ausfällen, die nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur eine gelbe hornartige Masse bilden; diese besteht aus einer von Berthelot der Diastase oder dem Pancreatin verglichenen, in Wasser wieder löslichen, durch Erhitzen und durch Salpetersäure coagulirbaren stickstoffhaltigen Substanz, von welcher 1 Th. 50 bis 100 Th. Rohrzucker umwandelt (durch das Waschen mit Alkohol, das Austrocknen u. s. w. werde die Wirksamkeit dieser Substanz auf Rohrzucker etwas geschwächt). Es scheint dieses Ferment sich aus der Hefe selbst zu bilden; nach noch so langem Auswaschen der Hefe giebt diese, wenn sie noch nicht verdorben ist, an mit ihr während einiger Zeit in Berührung befindliches Wasser s. g. Glucose-Ferment ab. — Berthelot bestreitet, dafs die Einwirkung der Hefepflanze auf den Zucker wesentlich auf der Entwickelung der ersteren, in dem von Pasteur (S. 516) vertheidigten Sinne, beruhe; die Hefe wirke vielmehr durch die Fermente, welche sie zu secerniren die Fähigkeit habe, und deren Secretion der der Diastase durch keimende Gerste, des Emulsins in Mandeln, des Pancreatins in der Pancreasdrüse und des Pepsins im Magen vergleichbar sei; der lebende Organismus wirke nicht selbst als Ferment, sondern erzeuge Fermente, und diese üben, wenn löslich, auch von dem Organismus getrennt und von der Lebensthätigkeit desselben unabhängig ihre Wirkungen aus; besondere Fermente können allerdings vorzugsweise oder ausschliefslich durch einzelne bestimmte Organismen hervorgebracht werden.

Pasteur (1) hat auf diese Betrachtungsweise mit der Bemerkung entgegnet, dafs die Ausdehnung des Begriffs Ferment auf solche Stoffe, welche einfach den Rohrzucker

(1) Compt. rend. L, 1083; Instit. 1860, 204; Rép. chim. pure II, 273; Bull. soc. chim., séance du 8 Juin 1860.

zu umgewandeltem Zucker werden lassen können und wozu z. B. auch alle Säuren zu rechnen wären, ungerechtfertigt, jener Begriff vielmehr auf solche Substanzen, welche wahre Gährungserscheinungen einleiten, zu beschränken sei.

Dulcin.

Ueber die Bildung von Traubensäure aus Dulcin vgl. S. 249. — Béchamp (1) nimmt von dieser Beobachtung Carlet's Anlaſs, auf seine eigenen früheren Untersuchungen über die Umwandlung der Holzfaser und seine Schluſsfolgerung, es lassen sich optisch-unwirksame Substanzen zu optisch-wirksamen umwandeln (2), hinzuweisen. Zugleich macht er vorläufige Mittheilung über einige von ihm dargestellte, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stärkmehl, Dextrin, Gummi und Dulcin entstehende Substanzen. Wir führen hier nur kurz an, daſs sich nach Béchamp durch Lösen von 1 Th. Stärkmehl-Dextrin in 5 Th. rauchender Salpetersäure und Zusatz eines dem der Salpetersäure fast gleichen Volums Schwefelsäure eine als zäher Niederschlag sich ausscheidende Verbindung erhalten läſst, welcher er die Formel $C_{12}H_8O_8, 2NO_5$ beilegt und die sich nach dem Auswaschen und Trocknen in 90procentigem Alkohol löse; Holzdextrin (3) gebe in derselben Weise eine ähnliche, in 90procentigem Alkohol wenig, in ätherhaltigem Alkohol leicht lösliche Substanz; Gummi durch Zusammenreiben mit der dreifachen Menge rauchender Salpetersäure und Zusatz von viel Wasser zu der schleimigen Lösung eine Ausscheidung $C_{12}H_9O_9,NO_5$, und durch Lösen von 1 Th. Gummi in 5 Th. kalt gehaltener rauchender Salpetersäure, Zusatz von 3 Th. Schwefelsäurehydrat und dann von viel Wasser eine Ausscheidung $C_{12}H_8O_8, 2NO_5$. Diese Nitrosubstanzen sind amorph; krystallisirbare Producte erhielt aber Béchamp durch die Einwirkung der

(1) Compt. rend. LI, 255; J. pharm. [3] XXXVIII, 259; J. pr. Chem. LXXXII, 120; im Ausz. Rép. chim. pure II, 478. — (2) Jahresber. f. 1856, 674. — (3) Vgl. daselbst.

Dulcin. Salpetersäure auf Dulcin. Löst man 1 Th. Dulcin in 5 Th. Salpetersäure, setzt 10 Schwefelsäurehydrat zu und giefst dies Gemische sofort in das 10- bis 15fache Vol. Wasser, so scheidet sich eine halbflüssige, dann butterartig erstarrende Masse aus, die aus 96procentigem Alkohol in farblosen, bei 85°,5 schmelzenden Nadeln, nach Béchamp $C_6H_4O_3$, $3NO_5$, krystallisirt; diese entwickeln stetig Salpetersäuredämpfe und werden zuletzt (namentlich bei 30 bis 45°) zu $C_6H_5O_4$, $2NO_5$, welche Verbindung (die Bildung derselben ist weiter nicht erläutert) in Alkohol weniger leicht löslich sei als die vorhergehende, und bei 120 bis 130° schmelze. Durch Einwirkung von Eisenoxydulsalzen auf diese Nitroderivate des Dulcins werde stickstofffreie Substanz regenerirt; doch wurde nicht krystallisirbares Dulcin, sondern ein unkrystallisirbarer, vielleicht Dulcinan (1) enthaltender Syrup erhalten.

Mannit. Backhaus (2) hat Untersuchungen über den Mannit veröffentlicht. Mannit reducirt nicht das Kupferoxyd in alkalischer Lösung, wohl aber bewirkt Mannitan (3) rasch Reduction. Durch Behandlung des reinen Mannits in der Weise, wie Liebig (4) für die künstliche Bildung der Weinsäure verfuhr, mit Salpetersäure wurde Oxalsäure mit wenig Zuckersäure, aber keine Weinsäure erhalten; doch betrachtet es Backhaus als wahrscheinlich, dafs der Mannit bei Einwirkung von Salpetersäure auch Weinsäure geben kann. Setzt man eine concentrirte Mannitlösung zu Platinschwarz, so dafs eine taigige Masse entsteht, so bildet sich schon bei gelindem Erwärmen eine Säure, unter Auftreten eines an den der Valeriansäure erinnernden Geruchs; bei Zutreten von Sauerstoff entwickelt sich Kohlensäure aus der Masse und diese nimmt einen essigartigen Geruch

(1) Jahresber. f. 1857, 506. — (2) Aus N. Repert. Pharm. IX, 291 in J. pharm. [3] XXXVIII, 318. — (3) Jahresber. f. 1856, 655. — (4) Jahresber. f. 1859, 282.

an; es bildet sich eine unkrystallisirbare, durch einfach-essigs. Bleioxyd fällbare Säure, deren Entstehung in dieser Weise Döbereiner bereits wahrgenommen hatte. Bei Behandlung mit einem Gemische von Manganhyperoxyd und Schwefelsäure giebt der Mannit Ameisensäure und Acroleïn. War der Mannit nicht sorgfältigst gereinigt, so enthält er eine schleimige Substanz, welche durch Salpetersäure zu Schleimsäure umgewandelt wird. — Die Manna enthält aufser dem Mannit auch Glucose und diese häuft sich bei der Darstellung des Mannits in den alkoholischen Flüssigkeiten an.

Keimen.

A. v. Planta (1) hat, als einen Beitrag zur Keimungsgeschichte des Maiskorns, Bestimmungen mitgetheilt über die Zusammensetzung *A* ganz reifer, gleichmäfsig ausgesuchter Maiskörner, die in mäfsig gutem Boden gewachsen waren, *B* solcher Maiskörner, nachdem sie so weit gekeimt waren, dafs das Würzelchen 50 bis 60^{mm}, das Stengelchen 10 bis 15^{mm} lang war, und *C* solcher Maiskörner, die in der Keimung einen Schritt weiter vorgerückt waren, so dafs das Wachsthum des ersten Knotens der Pflanze begann. Gefunden wurde, und zwar durchweg im Mittel mehrerer (4 bis 14), nie bis zum Betrage eines Procents differirender Bestimmungen, für lufttrockene Substanz die Zusammensetzung :

	A	*B*	*C*
Wasser	13,50	11,47	12,04
Asche	1,59	2,51	2,45
Zellstoff	2,47	1,96	2,59
Fett	6,29	3,94	3,97
Zucker *)	5,61	7,95	17,79
Stärkmehl **)	57,94	59,07	47,75
Albuminate	12,60	13,10	13,41

*) und Dextrin. — **) aus der Differenz.

(1) Jahresber. d. naturforsch. Gesellsch. Graubündens, neue Folge, V. Jahrg., 130; Ann. Ch. Pharm. CXV, 332.

Planta discutirt auf Grund dieser Zahlen die bei dem Keimen des Maiskorns vor sich gehenden Veränderungen in dem Gehalte desselben an einzelnen Bestandtheilen.

Pflanzenentwickelung.

Ueber die Untersuchungsmethoden bei Vegetationsversuchen, speciell bezüglich der Frage ob Landpflanzen sich in Wasser, welches Nährstoffe gelöst enthält, entwickeln können, haben W. Knop (1) und J. Sachs (2) Aufsätze veröffentlicht, auf welche wir hier nur hinweisen können.

Assimilation des Stickstoffs.

Lawes, Gilbert und Pugh (3) haben über ihre Untersuchungen bezüglich der Quellen des Stickstoffgehaltes der Pflanzen und namentlich der Frage, ob die Pflanzen freien Stickstoff zu assimiliren vermögen, jetzt etwas eingehendere Mittheilungen gemacht (4). Sie liefsen in Boden, der von organischen Substanzen frei (meistens bei Luftzutritt geglüht, nach dem Glühen mit destillirtem Wasser ausgewaschen, dann nochmals geglüht war; seltener wurde ausgewaschener und geglühter Bimsstein angewendet) und mit der Asche der betreffenden Pflanze gemischt war, Pflanzen keimen und sich entwickeln, unter Anwendung von reinem Wasser zum Befeuchten, und unter einer mittelst Quecksilber abgesperrten Glasglocke, in einer von Ammoniak und Salpetersäure befreiten Atmosphäre, welcher täglich reine Kohlensäure zugeleitet wurde. Unter den durch die genannten Forscher gefundenen Resultaten heben wir zunächst hervor, dafs sie die Zersetzung der Kohlensäure unter Sauerstoffentwickelung durch wachsende Pflanzentheile im Sonnenlicht, die Verzehrung von Sauerstoff unter Bildung von Kohlensäure durch solche Pflanzentheile im Dunkeln bestätigt fanden; dafs das Reductionsvermögen gewisser Bestandtheile hinlänglich grofs sei, um nach Verzehrung alles in den Zellen enthaltenen Sauerstoffs

(1) J. pr. Chem. LXXXI, 321. — (2) J. pr. Chem. LXXXII, 373. — (3) Lond. R. Soc. Proc. X, 544; Phil. Mag. [4] XXI, 521; Boussingault's Agronomie, chimie agricole et physiologie, 2. éd., II, 347. — (4) Frühere Mittheilungen vgl. im Jahresber. f. 1857, 512; f. 1858, 509.

Assimilation des Stickstoffs.

eine Zeit lang Wasser zu zersetzen, unter Bildung von Kohlensäure und Entwickelung von freiem Wasserstoff; dafs die Ueberführung von freiem Stickstoff in die Form von gebundenem bei dem Vegetationsprocefs, z. B. die Bildung von Salpetersäure durch etwa auftretendes Ozon (1), oder von Ammoniak durch Wasserstoff im Entstehungszustand, nicht wahrscheinlich sei. Bezüglich der Frage, woher der Stickstoffgehalt der Pflanzen stammt, fanden die genannten Forscher bei zahlreichen Versuchen über die Entwickelung von Graminaceen und von Leguminosen unter den oben angegebenen Umständen Nichts, was für eine Assimilation von freiem Stickstoff spräche; sie machen darauf aufmerksam, dafs, während auch ihre Versuche gegen die Assimilation des freien Stickstoffs durch die Pflanzen sprechen, andererseits der Stickstoffgehalt, welcher in den auf einer gewissen Fläche wachsenden Pflanzen, namentlich Leguminosen, enthalten ist, sich nicht genügend aus der denselben nachweisbar zukommenden Menge von gebundenem Stickstoff erklären läfst.

C. A. Cameron (2) beschreibt in einem Aufsatz über die Quellen des Stickstoffgehaltes der Pflanzen Versuche, wonach, aufser Harnstoff (3), cyanurs. Kali und cyanurs. Natron, auch salpetrigs. Kali und Ferrocyankalium den Pflanzen assimilirbaren Stickstoff zuführen können.

Ueber die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen.

Garreau (4) hat erörtert, wie wichtig für die Pflanzenphysiologie bezüglich der Untersuchung der unorganischen Bestandtheile der Pflanzen die genaue Unterscheidung der einzelnen Organe ist, unter Darlegung seiner Ansichten darüber, wie der Gehalt an unorganischen Substanzen in den verschiedenen Organen und mit dem Alter derselben variirt.

(1) Versuche, wo ozonhaltige Luft längere Zeit über Gartenerde, poröse und alkalische Substanzen geleitet wurde, ergaben keine Bildung von Salpetersäure. Vgl. Jahresber. f. 1855, 318; f. 1856, 307. — (2) Chem. News II, 145. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 513. — (4) Compt. rend. L, 26; Instit. 1860, 18.

Ueber die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen.

Corenwinder (1) hat Untersuchungen über die Wanderungen des Phosphors in den Pflanzen veröffentlicht; er kommt zu folgenden Resultaten. Die Asche junger Pflanzen sei immer reich an Phosphorsäure, nach dem Reifen der Samen oder Früchte enthalten aber die Stengel und die Blätter keine oder nur wenig Phosphorsäure. Die Phosphorsäure sei in den Pflanzen in Verbindung mit der stickstoffhaltigen Substanz enthalten; bei dem Lösen der letzteren durch Wasser oder eine andere Flüssigkeit gehen zugleich auch phosphors. Salze in Lösung, während bei der durch Eintauchen der Pflanzen in siedendes Wasser bewirkten Coagulirung der stickstoffhaltigen Substanz auch die phosphors. Salze gebunden werden. Die stickstofffreien Pflanzentheile enthalten auch keine Phosphorsäure, und gewöhnlich fehle diese auch in den von Pflanzen secernirten Substanzen, wie Manna und Gummi. An Felsen wachsende Meerespflanzen enthalten erheblich viel phosphors. Salze, deren Säure nur aus dem Meerwasser stammen könne; doch untersuchte Corenwinder dieses Wasser und den Kesselstein aus Seedampfschiffen vergeblich auf Phosphorsäure (2). Im Pollen der Blumen (namentlich der weifsen Lilie) und den Sporen der Kryptogamen seien erhebliche Mengen Phosphorsäure enthalten.

Nach A. J. Weiss und J. Wiessner's (3) mikrochemischen Untersuchungen, wo auf Pflanzenschnitte mit Schwefelcyankalium in weingeistiger Lösung reagirt wurde (zuerst mit dieser Lösung für sich, und dann mit Zusatz von Salzsäure; oder nach Anwendung von Chlorwasser oder Salpetersäure), läfst sich das Eisen im Pflanzenkörper immer nur in zwei Formen nachweisen, als in Wasser unlösliche Oxydverbindung oder als unlösliche Oxydulver-

(1) Ann. ch. phys. [3] LX, 105; Chem. News II, 205, 231, 254; im Ausz. Instit. 1860, 202; die Schlufsfolgerungen Compt. rend. L, 1135; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 631. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 621. — (3) Wien. Acad. Ber. XL, 276.

bindung, und ist es in Form solcher unlöslicher Verbindungen sowohl in der Membran als im Inhalte der Zellen erkennbar.

Salm-Horstmar (1) beobachtete bei einer Gerstenpflanze, welche in Quarzpulver, dem verschiedene als wahrscheinliche Nährstoffe der Pflanze betrachtete aber diese nach früheren Versuchen nicht bis zur Fruchtbildung bringende Substanzen zugesetzt waren, wuchs und einmal mit u. a. eine Spur salpeters. Lithion enthaltendem Wasser begossen worden war, dafs die Pflanze sich bis zur Fruchtbildung entwickelte, und schliefst, dafs Lithion wenigstens Ein zur Fruchtbildung der Gerste nothwendiger Stoff sein mufs.

Pflanzensaft.

Fremy (2) hat eine erste Mittheilung über den als Latex bezeichneten Saft der Pflanzen und die der Bildung von Zellen vorangehende, als Cambium benannte gallertartige Substanz gemacht. Er betrachtet den absteigenden Saft als ein Gemenge verschiedener Flüssigkeiten, deren einige Secretionen der Pflanzen enthalten, andere zur Bildung von Pflanzentheilen dienen. In den in Entwickelung begriffenen Theilen des Pflanzenorganismus kommt nach Fremy ein für diese Entwickelung, namentlich die Bildung des Cambiums das Material bietender, in seiner Zusammensetzung den sich neubildenden Organen nahe stehender Saft vor, welchen Fremy als albuminführenden Latex bezeichnet und welcher, in glücklichem Falle, ziemlich rein austritt, wenn man in das der Epidermis nahegelegene in Bildung begriffene Pflanzengewebe einen schwachen Einschnitt macht. Dieser Saft (im Wesentlichen mit denselben Eigenschaften erhalten aus den Blattstielen von Colocasia odora und dem Bananenbaum, den Stengeln von Stephanotis und Tanghinia, den Wurzeln von Arum

(1) Pogg. Ann. CXI, 642. Ueber frühere Versuche Desselben vgl. Jahresber. f. 1854, 784; f. 1855, 851; f. 1858, 506. — (2) Compt. rend. LI, 647; Instit. 1860, 364; Pharm. J. Trans. [2] II, 476; im Ausz. Rép. chim. pure II, 480.

Pflanzensaft. und dem Parenchym des Kürbis) gerinnt vollständig beim Erhitzen oder bei Zusatz einer Spur Salpetersäure oder Gerbsäure; er zeigt gewöhnlich die Alkalinität des Serums oder des Albumins aus Eiern; er läfst beim Eintrocknen einen 13 pC. betragenden, fast ganz aus Albumin bestehenden Rückstand (das Blutserum und die Milch sind nicht reicher an Albumin), und er giebt eine gröfstentheils aus den Chlorverbindungen und kohlens. Salzen der Alkalimetalle bestehende Asche.

Ueber die zur Ernährung dienenden Pflanzensäfte hat auch Chatin (1) Untersuchungen veröffentlicht, aus welchen er namentlich folgert, dafs in den sich bildenden oder in Entwickelung begriffenen Pflanzengeweben eine erhebliche Menge eines farblosen neutralen stickstoffhaltigen, nicht coagulirbaren Körpers enthalten sei. Dieser Körper sei farblos in den lebenden Geweben, bräune sich unter dem Einflusse der Luft in den abgestorbenen oder absterbenden Geweben, entwickele Kohlensäure bei dieser Bräunung, werde vor der Einwirkung der Luft durch die unorganischen und durch die meisten Pflanzensäuren geschützt, werde unter Kohlensäureentwickelung sehr rasch bei Einwirkung von Luft und Alkalien gebräunt, sei die ausschliefsliche Ursache der Bräunung der herbstlichen und der abgestorbenen Blätter im Allgemeinen, wirke auch mit bei dem Gelb- und dem Rothwerden einiger Blätter im Herbst.

Ueber den Milchsaft der *Jatropha Curcas* L. und darin sich zeigende Zellenkrystalloïde hat H. Karsten (2) Mittheilungen gemacht.

Karsten (3) hat ferner in einer Abhandlung über die Veränderungen der chemischen Constitution der Pflanzen-

(1) Compt. rend. LI, 810; Instit. 1860, 395; im Ausz. Rép. chim. appliquée II, 386. — (2) Pogg. Ann. CIX, 514. — (3) Pogg. Ann. CIX, 640.

Zellenmembran die Formveränderungen der Elementarorgane der Pflanzen bei der Umbildung der Cellulose und verwandter Kohlehydrate zu Balsamen, Wachs und Harz beschrieben.

Proteïnstoffe in Pflanzen.

Radlkofer (1) hat eigenthümliche, in ihren Reactionen den Proteïnkörpern gleichende Krystalle in den Zellkernen von *Lathraea Squamaria* gefunden. Dieselben lösen sich nach seiner mikrochemischen Untersuchung in Wasser, ferner in Glycerin, ätzendem Ammoniak, Kalilauge, Barytwasser, in den kohlens. Alkalien, in der Regel auch in anderen Alkalisalzen, langsamer in Essigsäure und Phosphorsäure. Durch eine Lösung von Jod in wässerigem Jodkalium werden sie gelbbraun gefärbt; Alkohol bringt sie zum Coaguliren und macht sie auch in den übrigen Flüssigkeiten unlöslich; ähnlich wie Alkohol wirkt Siedehitze auf die Krystalle; Schwefelsäure verwandelt sie in eine bald braune und zuletzt einen Stich ins Violette zeigende Masse; Zucker und Schwefelsäure bewirken eine intensiv und rein carminrothe Färbung; Salzsäure löst die Krystalle, besonders die coagulirten, meist mit violetter Farbe auf; Salpetersäure erzeugt eine gelbe Masse; das Millon'sche Reagens (salpetrige Säure enthaltendes salpeters. Quecksilberoxydul- und Oxydsalz) färbt braunroth; Quecksilberchlorid coagulirt und ähnlich wirken salpeters. Silberoxyd und mehrere andere Metallsalze. Radlkofer vergleicht diese Krystalle mit denen des s. g. Hämatokrystallins (2), den Aleuronkrystallen (3) und den Dotterplättchen (Ichthin-, Ichthidin- nnd Emydinkrystallen) (4); er betrachtet es als erwiesen, dafs es Substanzen von proteïnartiger Zusammensetzung giebt, welche krystallisationsfähig sind.

(1) Ueber Krystalle proteïnartiger Körper pflanzlichen und thierischen Ursprungs, Leipzig 1859; im Ausz. Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 304. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 702 f.; f. 1853, 594 ff.; f. 1854, 692. — (3) Jahresber. f. 1858, 491. — (4) Jahresber. f. 1854, 685 ff.

Proteïnstoffe in Pflanzen.

Untersuchungen über Proteïnkrystalle in den Kartoffeln hat F. Cohn (1) mitgetheilt. Die unter der Korkschale liegenden äufsersten stärkmehlfreien Zellen der Rindenschicht lassen am Leichtesten solche Krystalle erkennen. Letztere erschienen unter dem Mikroscop als, oft sehr scharf ausgebildete, durchsichtige Würfel, die bei beginnender Lösung und namentlich Einwirkung des Wassers Zerklüftung parallel den Würfelflächen zeigen, durch eine Lösung von Jod in wässerigem Jodkalium gelb bis braun, durch ammoniakalische Carminlösung roth gefärbt, durch Ammoniak von aufsen nach innen, durch Essigsäure von innen nach aufsen angegriffen und gelöst, durch concentrirte Kalilauge gelb gefärbt und zu kugeligen dichten Tropfen umgewandelt, aber erst nach Zusatz von Wasser gelöst werden, auch in Kalkwasser löslich sind. Mineralsäuren wirken, anscheinend je nach der Concentration, auf die Krystalle in sehr verschiedener Weise ein, bald sie aufquellen lassend und lösend, bald sie zu dichten, sich nur langsam lösenden Tropfen umwandelnd; Salpetersäure färbt diese Tropfen citrongelb, rohe Salzsäure bewirkt violette Färbung; Zucker und Schwefelsäure geben mit den Krystallen rothe, das Millon'sche Reagens intensiv ziegelrothe Färbung. Glycerin wirkt auf die Krystalle fast wie Ammoniak ein. Siedendes Wasser coagulirt die Krystalle und macht sie unlöslich in Ammoniak und in Essigsäure. Cohn bespricht noch die Form dieser Krystalle, welche er, wenn sie auch schwache Einwirkung auf das polarisirte Licht zeigen, als unzweifelhaft dem regulären System zugehörig betrachtet. Er hebt noch, als für solche Proteïnkrystalle besonders eigenthümlich, hervor, dafs sie ganz ebenso für Flüssigkeiten permeabel und der Diffusion unterworfen seien, wie die Zellmembran und die Stärkmehlkörner.

(1) J. pr. Chem. LXXX, 129; im Ausz. Rép. chim. pure II, 488.

Secretion unorganischer Substanzen in Pflanzen.

J. Bacon (1) hat über die in der Höhlung von Cocosnüssen manchmal sich findenden Concretionen, die s. g. Cocosnufs-Perlen, Mittheilung gemacht. Eine solche Concretion fand er aus kohlens. Kalk mit sehr wenig organischer (anscheinend eiweifsartiger) Substanz bestehend; die Härte soll gleich der des Feldspaths gewesen sein.

Ples (2) untersuchte die in dem Medullargewebe der (auf den Inseln des ostindischen Archipels wachsenden) *Tectonia grandis* vorkommenden Krystallnadeln und fand darin neben 2,49 pC. organischer Substanz und hygroscopischer Feuchtigkeit 97,50 phosphors. Kalk 2 CaO, HO, PO_5 + 4HO.

In Tabaschir (3) aus dem in der Residentschaft Bantam auf Java wachsenden Bambusrohr fand Rost van Tonningen (4) 86,387 pC. in Kalilauge lösliche Kieselsäure, 0,424 Eisenoxyd, 0,244 Kalk, 4,806 Kali, 0,507 organische Substanz, 7,632 Wasser.

Färbung der Pflanzen.

In einer Notiz über das Chlorophyll erinnert Pfaundler (5) zunächst an die von Hlasiwetz (6) ausgesprochene Ansicht, dafs die Farben der Pflanzen von dem Gehalte der letzteren an dem Quercitrin, Aesculin u. a. ähnlichen Stoffen abhängen können, welche unter dem Einflusse von Alkalien, Luft, Eisensalzen u. a. verschiedene Farben erzeugen können. Als dafür sprechend, dafs, wie Verdeil (7) behauptete, die Bildung des grünen Blätterfarbstoffs nothwendig an das Vorhandensein von Eisen geknüpft ist, führt Pfaundler eine Reihe von Beobachtungen Salm-Horstmar's (8) an, nach welchen

(1) Aus d. Proccedings of the Boston Soc. of Nat. Hist. VII, 290 in Rép. chim. appliquée II, 324. — (2) Aus d. Natuurk. Tijdschr. v. Nederl. Indie XV, 345 in Rép. chim. appliquée II, 71. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1855, 719. — (4) Aus d. Natuurk. Tijdschr. v. Nederl. Indie XIII, 290 in Rép. chim. appliquée II, 141. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXV, 37; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 851; Rép. chim. pure III, 28. — (6) Jahresber. f. 1859, 527. — (7) Jahresber. f. 1851, 574. — (8) Ueber die Nahrung der Pflanzen; Braunschweig 1856.

Färbung der Pflanzen.

die grüne Färbung von Pflanzen, die in künstlichem Boden gezogen wurden, bei Ausschlufs von allem Eisen entschieden benachtheiligt, bei Anwesenheit von etwas Eisen hingegen normal war, und die Resultate eigener Versuche, wo verschiedene Pflanzen in destillirtem, mit Kohlensäure gesättigtem Wasser gezogen wurden, dem man Lösungen der Nahrungsstoffe zusetzte, und wo bei Ausschlufs von Eisen entschiedene Bleichsucht der Pflanzen sich zeigte. In Beziehung auf Sachs' Ansicht (1), dafs in den Pflanzen ein farbloses Chromogen, das Leukophyll, vorkomme, welches unter dem Einflufs von activem Sauerstoff zu grünem Chlorophyll werde, äufsert Pfaundler die Vermuthung, das Grünwerden könne auf dem Uebergang von Eisenoxydul in Eisenoxyd beruhen. — Chlorophyll, dargestellt durch Erhitzen des Saftes von Gras bis zum Sieden, Ausziehen des Coagulums mittelst Alkohol, Lösen der nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibenden dunkelgrünen Gallerte in Salzsäure, Fällen der filtrirten Lösung mit heifsem Wasser und Auswaschen der ausgeschiedenen grünen Flocken, bildete nach dem Trocknen ein dunkelblaues Pulver, das sich in Alkohol und in Aether mit dunkeler, im auffallenden Lichte fast blutrother, im durchscheinenden Lichte gelbgrüner Farbe, in Schwefelkohlenstoff mit braungelber, in Salzsäure mit grasgrüner Farbe löste, in verdünnter Kalilauge löslich war, in concentrirter sich in harzigen Klümpchen ausschied, sich nicht ähnlich wie das Quercetin spalten noch wie der Indigo reduciren liefs; es war stickstofffrei, ergab 0,9 pC. Asche, worin Eisen bestimmt nachweisbar war, und, für aschenfreie Substanz berechnet, 60,8 pC. C und 6,4 H. Das Verhalten des mittelst Eisenchlorid grün gefärbten Quercetins ergab sich mehrfach verschieden. Pfaundler erinnert noch, dafs es sehr verschiedene grüne Blattfarb-

(1) Jahresber. f. 1859, 561.

stoffe geben kann und man zur Annahme eines einzigen Chlorophylls wenig berechtigt ist (1).

Färbung der Pflanzen.

Fremy (2) hat Untersuchungen über den grünen Farbstoff der Blätter veröffentlicht, welcher nach ihm eine Mischung von blauem und gelbem Farbstoff ist. — Eine alkoholische Lösung von s. g. Chlorophyll giebt, wenn mit Wasser in angemessenem Verhältnifs verdünnt, den in ihr enthaltenen Farbstoff an zugesetztes Thonerdehydrat ab, aber je nach dem Wassergehalt der Lösung ist die Farbe des entstehenden Thonerdelacks und der überstehenden Flüssigkeit verschieden; in wasserärmerer Lösung entsteht ein dunkelgrüner Thonerdelack und die Flüssigkeit bleibt gelb, während in wasserreicherer Lösung aller Farbstoff an das Thonerdehydrat zu einem gelblichgrünen Lack tritt. Letzterer Lack wird durch Aether, Alkohol oder Terpentinöl, welche die färbende Substanz aufnehmen, gleichmäfsig entfärbt, während Schwefelkohlenstoff vorzugsweise den gelben Farbstoff auszieht und den Thonerdelack mehr bläulichgrün gefärbt werden läfst. Vollständigere Isolirung des gelben und des blauen Farbstoffs ist jedoch in dieser Weise nicht erreichbar. — Durch Basen wird das s. g. Chlorophyll zu einer gelben Substanz, welche in Alkohol leicht löslich ist, mit Thonerde

(1) Hlasiwetz bemerkt zu Pfaundler's Aufsatz nachschriftlich, dafs ein den grünen Pflanzenfarbstoffen anscheinend verwandter Körper bei der Einwirkung von Wasser auf Berberin in der Hitze entsteht. Nach mehrtägigem Erhitzen von Berberin mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 190 bis 200° krystallisirt der dunkelbraun gewordene Inhalt der Röhren beim Erkalten nicht mehr; beim Stehen in lose bedeckten Gläsern scheidet er allmälig eine im durchfallenden Lichte grüne, im auffallenden Lichte rothe Substanz aus, die sich in Wasser wenig löst, mit Alkohol eine grün und roth dichroïtische Lösung giebt, und sich in Säuren unter purpurner Färbung löst, welche durch Alkalien in reines Grün übergeführt wird. — (2) Compt. rend. L, 405; Instit. 1860, 69; J. pharm. [3] XXXVII, 241; im Ausz. Rép. chim. pure II, 143; Chem. Centr. 1860, 254; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 559; Phil. Mag. [4] XX, 142; Pharm. J. Trans. [2] I, 520.

Färbung der Pflanzen.

einen gelben Lack bildet, dieser Verbindung durch Alkohol, Aether oder Schwefelkohlenstoff wieder entzogen wird, und deren alkoholische Lösung bei Einwirkung von Säuren, namentlich von Salzsäure, die ursprünglich grüne Farbe wieder annimmt. Fremy ist der Ansicht, dafs bei der Einwirkung von Basen auf Chlorophyll der im letzteren enthaltene blaue Farbstoff entfärbt (in Gelb übergeführt), bei nachheriger Einwirkung von Säuren regenerirt wird und im letzteren Falle, wenn er sich mit unverändert gebliebenem gelbem Farbstoff zusammenfindet, mit diesem wieder zu Grün sich vereinigt. Diese Vereinigung läfst sich nach ihm in folgender Weise verhindern. Schüttelt man 2 Th. Aether mit 1 Th. mit wenig Wasser verdünnter Salzsäure, so dafs letztere mit Aether gesättigt wird, setzt den durch die Entfärbung des Chlorophylls mittelst Basen resultirenden Körper zu und schüttelt, so nimmt der Aether gelben und die Salzsäure blauen Farbstoff auf; werden diese beiden Farbstoffe aus diesen Lösungen abgeschieden und in alkoholischer Lösung gemischt, so geben sie wieder ein dem des Chlorophylls vergleichbares Grün. Fremy bezeichnet den in Aether löslichen gelben Farbstoff als *Phylloxanthin*, den in salzs. Lösung bleibenden blauen als *Phyllocyanin*, den aus dem letzteren durch Einwirkung von Basen entstehenden und wieder zu Phyllocyanin umwandelbaren gelben Körper als *Phylloxanteïn*. — Auch nicht vorher mit Basen behandeltes Chlorophyll läfst sich mittelst des Gemisches von Aether und Salzsäure zu Phylloxanthin und Phyllocyanin zerlegen; das Grün geht erst in Braun über, und dann löst sich in dem Aether gelber und in der Salzsäure blauer Farbstoff. — In jungen Trieben und namentlich in bei Lichtabschlufs entwickelten Pflanzentheilen ist dieselbe gelbe Substanz enthalten, in welche das Chlorophyll durch die Einwirkung von Basen übergeht. Die im Herbst gelb gewordenen Blätter sind nur durch Phylloxanthin gefärbt.

Färbung der Pflanzen.

Filhol (1) hat im Anschlufs an seine früheren Mittheilungen (2) Weiteres von seinen Untersuchungen über Blüthenfarbstoffe veröffentlicht. Er bespricht zunächst eine in fast allen Blumen verbreitete Substanz, die mit Säuren farblose Lösungen bildet, durch Alkalien schön gelb gefärbt wird und von Marquart als Blumenharz, von Hope (3) als Xanthogen benannt, von Martens (4) einem Extractivstoff verglichen wurde. Nach Filhol ist diese Substanz (über die Darstellung ist Nichts angegeben) fest, etwas ins Grünliche spielend hellgelb, in Wasser, Alkohol und Aether löslich; sie sei dem Luteolin, welches sie im Wau begleite, sehr ähnlich, aber nicht krystallisirbar und nicht flüchtig. In den Moosen und den im Dunkeln gewachsenen Pflanzen sei diese Substanz, für welche Filhol die Bezeichnung Xanthogen annimmt, nicht enthalten, auch nicht in den Blüthen von Pelargonium zonale, inquinans, Papaver rheas, Salbei- und Cammellienarten (diese Blüthen färben sich bei Einwirkung von Alkalien blau oder violett ohne Beimischung von Grün; der in ihnen enthaltene Farbstoff sei bei Einwirkung von Luft und Alkalien viel beständiger, als der in den meisten anderen Blüthen enthaltene). Für Fremy und Cloëz' (5) Xantheïn giebt Filhol an, es in vielen Blüthen, allein oder zusammen mit Cyanin, gefunden zu haben. Das Xanthin der letztgenannten Chemiker biete besondere Beziehungen zum Chlorophyll; in alkoholischer Lösung werde es durch verdünnte Salzsäure langsam, durch concentrirte rasch grün gefärbt, und bei längerem Stehen der Flüssigkeit an der Luft werde sie gelb unter Ausscheidung einer schwärzlichen Substanz, welche in Alkohol und in Aether mit blauer Farbe löslich sei; durch

(1) Compt. rend. L, 545; im Ausz. J. pharm. [3] XXXVII, 282; Instit. 1860, 108; Rép. chim. pure II, 145. — (2) Jahresber. f. 1854, 615. — (3) J. pr. Chem. X, 269; Berzelius' Jahresber. XVIII, 380. — (4) Jahresber. f. 1855, 658. — (5) Jahresber. f. 1854, 614.

Färbung der Pflanzen.

ein Gemische von Salzsäure und Aether, nach Fremy's Verfahren (S. 534), lasse sich das Xanthin noch einfacher zu gelbem und blauem Farbstoff zerlegen. Das Xanthin sei nicht nur in Blumen, sondern auch in manchen Früchten, namentlich in Kürbissen mit gelbem Fruchtfleisch, enthalten.

In einer späteren Abhandlung (1) theilt Filhol noch Folgendes mit. Das verschiedene Verhalten verschiedener Blumen gegen Alkalien, durch welche einige Blumen blau, andere grün und dann gelb gefärbt werden, beruhe nicht darauf, daſs verschiedene, unter der Benennung Cyanin (2) zusammengefaſste Farbstoffe existiren, sondern auf dem ungleichen Vorhandensein anderer Substanzen (Zucker, organischer Säuren u. a.). Das Cyanin sei stickstofffrei, identisch mit dem von Glénard aus dem rothen Wein dargestellten und als Oenocyanin bezeichneten Farbstoff (3). Das Cyanin der rothen Blumenblätter löse sich, wie dies Fremy und Cloëz angegeben, in Alkohol, und auch in Wasser, ohne erhebliche Färbung der Flüssigkeit, aber die Farbe trete auf Zusatz einiger Tropfen Säure hervor, und Filhol sieht in so fern in dem Cyanin Hope's Erythrogen. In einzelnen rothen Blüthen, mehrerer Aloëarten z. B., sei ein von dem Cyanin verschiedener Farbstoff enthalten, der in Wasser wenig, in kaltem Alkohol leicht, in Aether kaum löslich sei und dessen Farbe durch Säuren und durch Basen nicht geändert werde. Auch in einigen gelben Blüthen, namentlich in denen von Crocus

(1) Compt. rend. L, 1182; im Ausz. Rép. chim. pure II, 305. Vgl. auch Filhol's Angaben über Blüthenfarbstoffe in J. pharm. [3] XXXVIII, 21; Pharm. J. Trans. [2] II, 333. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1854, 613 f. — (3) Glénard (Jahresber. f. 1858, 476) bezeichnete den aus dem rothen Wein dargestellten Farbstoff als Oenolin und bestritt ausdrücklich die Existenz des von Mulder angenommenen Oenocyanins; der Farbstoff des rothen Weins sei im reinen Zustand roth, nur wenn mit Basen vereinigt blau.

luteus, sei ein eigenthümlicher Farbstoff enthalten; dieser sei amorph, goldgelb, in Wasser und in Alkohol löslich, in Aether unlöslich, von dem Xanthin durch die Löslichkeit in Wasser und dadurch, dafs Salzsäure ihn anscheinend nicht verändert, unterschieden. Das Xanthin wird durch Salzsäure grün, und diese grüne Substanz lasse sich nach der von Fremy angegebenen Weise (S. 534) zu Gelb und Blau zerlegen. Xanthin und Chlorophyll geben bei Behandlung mit Salzsäure, welcher eine Spur Salpetersäure zugesetzt ist, fast reines Blau. Das Xanthin werde durch das Sonnenlicht weniger leicht verändert, als das Chlorophyll. Alle Blumen enthalten mehr oder weniger unkrystallisirbaren Zucker.

Reifen der Früchte.

H. Buignet (1) hat über den in säuerlichen Früchten enthaltenen Zucker, seinen Ursprung, seine Natur und seine Umwandlungen Untersuchungen ausgeführt, deren Ergebnisse sich in dem Folgenden zusammenfassen. Der ursprünglich in solchen Früchten sich bildende Zucker ist Rohrzucker $C_{12}H_{11}O_{11}$. Während des Reifens der Früchte wird derselbe allmälig, meistens jedoch nur theilweise, zu umgewandeltem Zucker $C_{12}H_{12}O_{12}$, ganz demselben, nach Eigenschaften und Rotationsvermögen, wie er aus dem Rohrzucker durch Einwirkung von Säuren oder s. g. Glucose-Ferment entsteht; diese Umwandlung wird nicht durch die in den Früchten enthaltene Säure bewirkt (die organischen Säuren wirken in der Verdünnung, wie sie in den Früchten vorkommen, und bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig auf den Rohrzucker ein; auch steht bei den verschiedenen Früchten die Menge des umgewandelten Zuckers zu der der Säure in gar keinem Verhältnifs), sondern, wie es scheint, durch eine stickstoffhaltige, Berthelot's Glucose-Ferment (vgl. S. 518 ff.) sich ähnlich verhaltende

(1) Ann. ch. phys. [3] LXI, 233; im Ausz. J. pharm. [3] XXXIX, 81; die Resultate Compt. rend. LI, 894; Rép. chim. pure III, 76; Chem. News III, 227.

Reifen der Früchte.

Substanz (durch Behandlung zerdrückter Johannisbeeren mit kaltem Wasser erhält man eine Flüssigkeit, welche den in Fruchtsaft gelösten Rohrzucker in der Kälte umwandelt; fällt man aus einem Theil reinen Fruchtsaftes das Ferment mittelst Alkohol aus und neutralisirt in einem anderen Theil desselben Saftes die freie Säure mittelst kohlens. Kalks, so bleibt der in der ersteren Flüssigkeit enthaltene Zucker längere Zeit unverändert, während der in der letzteren Flüssigkeit enthaltene Rohrzucker bald zu umgewandeltem Zucker wird). Der in Früchten enthaltene Rohrzucker ist von dem begleitenden umgewandelten Zucker nur sehr schwer zu trennen; am besten gelingt dies noch nach dem von Peligot für die Analyse von Melasse angegebenen Verfahren : Darstellung der Verbindung von Rohrzucker mit Kalk, welche durch Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Kochen ausgeschieden und dann mittelst Kohlensäure zersetzt wird. Das Verbreitetsein des Stärkmehls im Pflanzenreich kann vermuthen lassen, daſs es die Substanz sei, aus welcher sich der Zucker in den Früchten bildet; doch läſst sich in noch grünen Früchten (mit Ausnahme der Bananen) weder mittelst Jod noch durch das Mikroscop Stärkmehl nachweisen. In den grünen Früchten ist ein eigenthümlicher adstringirender, anscheinend den Gerbsäuren nahe stehender Stoff enthalten, welcher das Jod noch kräftiger als Stärkmehl bindet und mit ihm eine farblose Verbindung bildet; die Menge dieses Stoffs nimmt bei dem Reifen der Früchte in dem Maſse ab als die Menge des Zuckers zunimmt. Wird die durch Zusatz von Jod zu dem Saft unreifer Früchte ausgeschiedene Verbindung jenes adstringirenden Stoffs mit Jod isolirt und nach dem Auswaschen bei angemessener Temperatur mit verdünnten Säuren behandelt, so läſst sich die Bildung von Zucker constatiren. Der aus dem adstringirenden Stoff unreifer Früchte wie der aus der Galläpfelgerbsäure bei Einwirkung von Schwefelsäure von mittlerer Concentration sich bildende Zucker ist identisch mit der Stärkmehl-

Reifen der Früchte.

Glucose, die Polarisationsebene des Lichtes eben so nach Rechts drehend; der in den Früchten neben Rohrzucker vorkommende umgewandelte Zucker ist links-drehend, somit anderer Art als der aus Gerbsäure oder Stärkmehl künstlich darstellbare Zucker.

Ueber das Reifen der Früchte haben Berthelot und Buignet (1) noch gemeinschaftliche Untersuchungen angestellt, welche namentlich die Bildung des Zuckers bei dem Reifen der Orangen betreffen. Von einer Anzahl noch grüner Orangen wurden einige der Analyse unterworfen, die anderen an einem trockenen Ort bei mäßsiger Wärme liegen gelassen bis sie reif erschienen, und nun auch mit diesen Analysen ausgeführt. Letzteres geschah durch Wägen jeder Frucht, Zertheilen derselben in Schale, Samenkörner, Saft und Mark, Bestimmen des Gewichtes, des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes in jedem dieser Theile, Ermitteln des in Aether Löslichen, der stickstoffhaltigen Substanz und des Unorganischen in der getrockneten Schale, der stickstoffhaltigen Substanz und des Unorganischen in den Körnern und dem Mark, Bestimmung des Wassers, der Citronsäure, des umgewandelten Zuckers, des Rohrzuckers, der stickstoffhaltigen Substanz und des Unorganischen im Safte. Berthelot und Buignet theilen zunächst nur die auf den Gehalt der Orangen an Zucker gefundenen allgemeineren Resultate mit. Hiernach enthalten diese Früchte vor der Reife und im reifen Zustande sowohl Rohrzucker als umgewandelten Zucker, aber in sehr wechselndem Verhältnifs, sofern vor der Reife die Menge des umgewandelten, im reifen Zustand die des Rohrzuckers die überwiegende ist; das Gewicht des umgewandelten Zuckers ändert sich wenig, während das des Rohrzuckers im Verhältnifs zu dem der ganzen Frucht

(1) Compt. rend. LI, 1094; Rép. chim. pure III, 77; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 99; Chem. Centr. 1861, 223.

(auch im Verhältnifs zu dem Gewicht des Saftes und zu dem der in dem Saft enthaltenen festen Substanzen) zunimmt. Besonders bemerkenswerth ist hier die Bildung von Rohrzucker beim Reifen der Orangen, und zwar in saurem Saft.

Lycopodium complanatum.

Salm-Horstmar (1) untersuchte die Asche von *Lycopodium complanatum* (2) auf einen Fluorgehalt. In dem bei 100° getrockneten Kraut der Pflanze fand er 6 pC. Asche; 100 Th. dieser Asche ergaben ihm bei Behandlung mit Salzsäure 6 Th. bräunliches Kieselskelett, worin nur sehr wenig in siedendem wässerigem kohlens. Natron lösliche Kieselsäure enthalten war, und 0,4 Th. Fluor (davon 0,15 Th. in dem Kieselskelett).

Elodea Canadensis.

R. Bisdom (3) untersuchte die Asche der *Elodea Canadensis*, einer Wasserpflanze, die sich in den letzten Jahrzehnten in Irland, Schottland, England und den Niederlanden rasch verbreitet hat. Die bei Utrecht in einem durch Rheinwasser gespeisten Graben gewachsene Pflanze ergab, bei 100° getrocknet, 18,6 pC. Asche von folgender Zusammensetzung (nach Abrechnung von Sand und Kohle):

CaO	MgO	NaCl	NaO	KO	Fe_2O_3	PO_5	SO_3	SiO_3	CO_2	Summe
31,49	4,17	4,87	5,48	16,97	9,60	8,41	4,57	8,69	6,11	100,36

Tillandsia dianthoïdea.

Luca (4) hat einige Versuche über die unorganischen Bestandtheile der *Tillandsia dianthoïdea* angestellt. Er findet, dafs die Aschenbestandtheile dieser (von Allem Anhängendem gereinigten) Luftpflanze im Allgemeinen dieselben sind (er fand Kieselsäure vorwaltend, Kalk, Spuren von Magnesia, Kali, Natron, Phosphorsäure, Eisen, Andeutungen von Thonerde, Mangan, Schwefelsäure, Chlor) wie die der gewöhnlichen Pflanzen, und bespricht, dafs der

(1) Pogg. Ann. CXI, 339; vgl. Nicklès' Bemerkungen J. pharm. [3] XXXIX, 152. — (2) wie er Pogg. Ann. CXI, S. X berichtigt; nicht von *L. clavatum*, wie er zuerst angegeben hatte. — (3) Scheik. Onderz., III. deel, 1. stuk, 97; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 175. — (4) Compt. rend. LI, 176; Instit. 1860, 251; J. pharm. [3] XXXVIII, 269.

in der Luft enthaltene Staub es sei, welcher einer solchen Pflanze die unorganischen Bestandtheile zuführt.

Viscum album. (Viscin.)

P. Reinsch (1) hat chemische Beiträge zur Kenntnifs von *Viscum album* L. und des darin enthaltenen Viscins (2) veröffentlicht. Rohes Viscin stellte Derselbe in der Art dar, dafs die abgeschabte Rinde der Mistel mit etwas Wasser zusammengestellt, dann ausgeprefst, der Prefsrückstand mit wenig Wasser zu Brei gestofsen, durch wiederholten Zusatz von mehr Wasser und Auspressen in Suspension gehendes Chlorophyll sammt Proteïnsubstanzen entfernt, und durch lange fortgesetztes Kneten der zähen Masse in kaltem Wasser und zuletzt durch Auslesen mit der Pincette beigemengte Rinden- und Holzsubstanz beseitigt wurde. Das so dargestellte rohe Viscin, eine gelbe, sehr zähe und klebende Masse, erwies sich als aus drei Substanzen bestehend, deren eine (ein grünlich-gelber wachsartiger Körper) durch 90procentigen Alkohol ausziehbar ist; dem Rückstand entzieht kalter Aether dann reineres *Viscin* und läfst ein Gemische von Holzfaser und einem als *Viscaoutchin* bezeichneten Körper ungelöst. Die bei dem Eindampfen der mit kaltem Aether erhaltenen Lösung des reineren Viscins bleibende gelbliche zähe Masse wird nach vollständiger Verjagung des Aethers mit kaltem Alkohol durchgeknetet, wenn dieser Nichts mehr aufnimmt während einiger Tage unter öfterem Durchkneten mit Wasser in Berührung gelassen und nun bei 120° unter Luftabschlufs getrocknet; so erhält man das *Viscin* als eine klare, farb-, fast geruch- und geschmacklose Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur Honigconsistenz besitzt, bei 30° dünnflüssiger und bei 100° so flüssig wie Mandelöl ist, auf Papier einen Fettfleck macht, das spec. Gew. des Wassers hat. Das Viscin reagirt schwach sauer; seine Zusam-

(1) Beiträge zur chemischen Kenntnifs der weifsen Mistel, Erlangen 1860; N. Jahrb. Pharm. XIV, 129; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 145. — (2) Vgl. Berzelius' Jahresber. XV, 340.

Viscum album. (Viscin.)

mensetzung drückt Reinsch aus durch $C_{20}H_{23}O_8$. Das Viscin wird bei der Destillation, unter Steigen des Siedepunkts von 210 bis über 275°, zersetzt, und zwar destillirt zuerst ein dünnflüssiges, gelbliches, bei 227 bis 229° siedendes, stark sauer reagirendes, brenzlich riechendes, als *Viscen* benanntes Oel, welches bei dem Mischen mit concentrirter Natronlauge eine krystallinische Masse, das Natronsalz der *Viscinsäure*, bildet, von welchem ein angenehm riechendes Oel, *Viscinol* genannt, abdestillirt werden kann; das über 275° Uebergehende ist eine butterartige krystallinische Masse. — Der nach dem Behandeln des rohen Viscins mit Alkohol und kaltem Aether bleibende Rückstand giebt an Terpentinöl eine bei gewöhnlicher Temperatur zähe und elastische Substanz ab, welche als *Viscaoutchin* bezeichnet wurde. Dieses giebt dem rohen Viscin die klebrige Eigenschaft; es riecht schwach, reagirt sauer, ergab das spec. Gew. 0,978 und eine von Reinsch durch die Formel C_8H_8O ausgedrückte Zusammensetzung (Reinsch sieht darin eine Verbindung von Caoutchouc C_8H_7 mit Wasser).

Reinsch untersuchte auch *A* die Asche der Mistel (Stengel und Blätter) und *B* die Asche von Föhrenästen, auf welchen die Mistel wuchs; er fand :

	KO	NaO	CaO	MgO	$Fe_2O_3 \cdot PO_5$	MnO	PO_5	SiO_3	SO_3	Cl	CO_2	Summe
A	22,03	3,86	21,74	11,72	6,50	0,82	14,08	1,72	1,74	0,57	15,27	100,05
B	7,66	3,27	40,34	8,34	9,60	1,12	4,61	1,72	0,48	1,99	20,23	99,46

Glechoma hederacea.

J. B. Enz (1) fand in dem blühenden Kraute der *Glechoma hederacea* eisengrünende Gerbsäure, Essigsäure, Weinsäure, Zucker, Gummi, flüchtiges Oel, wachsartige und ölig-fettige, ferner eine scharfe und eine bitterlich-schmeckende Materie u. a. 1000 Th. des blühenden Krautes verloren beim Trocknen 824 Wasser und ließen übergehen in den ätherischen Auszug 24, dann in den weingeistigen 8, in den wässerigen 56, in den salzs. 16 Th.; ungelöst blieben 72 Th. Pflanzenfaser.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 11.

Paris quadrifolia. (Paridin.)

W a l z (1) gab für die Darstellung des *Paridins* folgende verbesserte Vorschrift. Die ganze Pflanze, insbesondere aber die Wurzel, wird zweimal mit Wasser, welchem 2 pC. Essigsäure zugesetzt werden, warm ausgezogen, dann der stark ausgepreſste Rückstand durch möglichst starken Alkohol vollständig erschöpft, der alkoholische Auszug durch Digeriren mit Thierkohle möglichst entfärbt, der Alkohol gröſstentheils abdestillirt, der dann beim Erkalten gallertartig erstarrende Rückstand im Wasserbade gelinde erwärmt, wo sich bald Krystalle von Paridin ausscheiden. Das Paridin wird beim Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Auftreten von Zucker zersetzt. — In einer späteren Mittheilung (2) bespricht W a l z noch das Vorkommen eines als *Paristyphnin* bezeichneten Bitterstoffs in Paris quadrifolia und die Darstellung desselben aus der Mutterlauge vom Paridin durch Fällen derselben mit Gerbsäure, Abscheiden der Gerbsäure aus der sich flockig niederschlagenden, zu einer harzartigen Masse vereinigenden Verbindung von Gerbsäure mit Paristyphnin mittelst Bleioxyd, und Reinigen des Bitterstoffs von noch beigemengtem Paridin durch wiederholtes Lösen in Wasser und Concentriren, wo das Paridin auskrystallisire. Das Paristyphnin, eine amorphe Masse, sei $C_{76}H_{64}O_{36}$ und spalte sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Aufnahme von 4HO zu Zucker $C_{12}H_{12}O_{12}$ und Paridin $C_{64}H_{56}O_{28}$; das Paridin selbst spalte sich bei dem Kochen der mit Salzsäure versetzten Lösung in verdünntem Alkohol zu harzigem *Paridol* $C_{52}H_{46}O_{18}$ und Zucker.

Mercurialis perennis.

N. R e i t l e r (3) untersuchte die Asche der *Mercurialis perennis* (des Krautes sammt Frucht). Die lufttrockene Pflanze gab bei 100° 84,4 pC. Trockenrückstand. Der Aschengehalt betrug 11,5 pC. der lufttrockenen, 13,09 der

(1) N. Jahrb. Pharm. XIII, 174. — (2) N. Jahrb. Pharm. XIII, 355; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 6. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 282.

bei 100° getrockneten Pflanze. Bei der Analyse der Asche wurden gefunden :

CO_2	Cl	SO_3	SiO_3	PO_5	Fe_2O_3	CaO	MgO	CuO	KO	NaO	Verlust
27,14	9,18	0,98	0,84	2,74	0,27	31,57	5,59	Spur	14,35	6,84	0,50

Arnica montana. (Arnicin.)

Den als *Arnicin* (1) bezeichneten scharfen Stoff der *Arnica montana* stellt Walz (2) dar durch Erschöpfen des trockenen Krautes mit Wasser, Ausfällen des Auszugs mittelst basisch-essigs. Bleioxyds, Sättigen der fast farblosen, noch kratzend schmeckenden Flüssigkeit mit kohlens. Natron, Zusatz von Gerbsäurelösung so lange ein Niederschlag entsteht, Ausziehen des getrockneten Niederschlags mit Weingeist, Ausscheiden der Gerbsäure aus der weingeistigen Lösung durch Digeriren mit Bleioxyd und des Blei's mittelst Schwefelwasserstoff, Abdestilliren des Alkohols, Eindampfen des Rückstandes zur Trockne und Ausziehen desselben mit Aether, wo bei freiwilligem Verdunsten der ätherischen Lösung sich farblose Krystalle von Arnicin bilden, welches die characteristische Schärfe der Arnica im höchsten Grade besitzt. — Ausführlicheres hinsichtlich seiner Versuche über Arnica montana und das Arnicin hat Walz später noch veröffentlicht (3); wir heben hervor, daſs er hier das Arnicin als eine goldgelbe Masse beschreibt, die in Alkalien ohne Neutralisirung derselben leicht löslich ist, und vermuthlich ein Glucosid sei; die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Arnicins drückt Walz aus durch $C_{70}H_{54}O_{14}$. Er untersuchte auch die Arnicablüthen und giebt als Bestandtheile derselben an Arnicin, ätherisches Oel von gelber Farbe, ein in Aether lösliches und ein in Aether unlösliches Harz, Gerbstoff, gelben Farbstoff, weiſses bei 28° schmelzbares Fett und wachsartige Materie.

(1) Hinsichtlich dieser Benennung vgl. Jahresber. f. 1859, 584. — (2) N. Jahrb. Pharm. XIII, 175. — (3) N. Jahrb. Pharm. XIV, 79; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 188.

Rheum raponticum.

Lancaster (1) fand Oxalsäure in dem Saft der Stengel von *Rheum raponticum* (2); 453 Grm. der Stengel gaben ihm 4,5 Grm. zweifach-oxals. Kali.

Narthecium ossifragum.

Walz (3) fand bei einer Untersuchung von *Narthecium ossifragum* Huds. in dieser Pflanze eine neue Säure (*Nartheciumsäure*), einen in Aether und Alkohol löslichen Stoff (*Narthecin*), in Aether lösliches Harz, in Alkalien leicht löslichen Farbstoff, in Wasser leicht löslichen Farbstoff, in Alkohol löslichen Farbstoff. Zur Darstellung der Nartheciumsäure wird das zerkleinerte Gras mit Wasser, welchem etwas Natron zugesetzt ist, vollständig ausgezogen, der mit Essigsäure versetzte Auszug zuerst zur Ausscheidung des einen Farbstoffes mit einfach-essigs. Bleioxyd gefällt, dann mit basisch-essigs. Bleioxyd niedergeschlagen, der gut ausgewaschene Niederschlag (er ist in Wasser nicht ganz unlöslich) in Wasser mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit vorsichtig zur Extractdicke eingedampft, mit Aether digerirt und die ätherische Lösung verdunsten gelassen, wo die Nartheciumsäure in weifsen Krystallen zurückbleibt (dem Schwefelblei läfst sich durch heifses Wasser noch etwas zurückgehaltene Nartheciumsäure entziehen). Das Narthecin soll aus dem mit Wasser erschöpften Rückstande dargestellt werden durch vollständiges Ausziehen desselben mit Alkohol, Fällen des alkoholischen Auszugs mit einfach-essigs. Bleioxyd, Entfärben der Flüssigkeit mittelst Thierkohle, Ausfällen des Blei's mittelst Schwefelwasserstoffs, Abdestilliren des gröfseren Theils des Alkohols und Verdunstenlassen der rückständigen Flüssigkeit, wo sich an den Wandungen des Ge-

(1) Aus d. Amer. Journ. of Pharm. XXXI, 198 in Rép. chim. appliquée II, 177. — (2) Oxalsäure war in dieser Pflanze schon früher gefunden, vgl. Jahresber. f. 1854, 404. Ueber die sonst in dieser Pflanze enthaltenen Säuren vgl. daselbst und Jahresber. f. 1856, 689. — (3) N. Jahrb. Pharm. XIV, 345; Arch. Pharm. [2] CV, 257; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 106.

Narthecium ossifragum. fäſses warzenförmige Krystalle bilden, die zur Reinigung von anhängendem Farbstoff aus Aether umkrystallisirt werden. Die Nartheciumsäure bildet weiſse nadelförmige Krystalle, die stark sauer schmecken, in Aether, Alkohol und Wasser löslich sind, beim Erhitzen sich unter Rücklassung von Kohle zersetzen; ihre Salze mit den Alkalien und den alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich und wurden nicht krystallinisch erhalten; das neutrale Alkalisalz giebt mit den Salzen der meisten schweren Metalle Niederschläge. Das Narthecin schmeckt stark kratzend, ertheilt dem Wasser sauere Reaction ohne sich darin in gröſserer Menge zu lösen, ist bei gewöhnlicher Temperatur eine zerreibliche weiſse Masse, schmilzt bei 35° zu einem gelben, amorph erstarrenden Oel, ist nicht flüchtig, löst sich in Alkalien leicht und wird durch Säuren als weiſse Masse gefällt. — Wenn das Narthecium ossifragum wirklich giftige Eigenschaften hat, dürfte nach Walz' Vermuthung die Nartheciumsäure der wirksame Bestandtheil sein.

Linum catharticum. (Linin.) C. Schröder (1) hat Untersuchungen über *Linum catharticum* und das von Pagenstecher (2) in dieser Pflanze aufgefundene *Linin* veröffentlicht. Zur Darstellung des letzteren eigenthümlichen Stoffs fand er es am Besten, eine gröſsere Menge der Pflanze mit verdünnter Kalkmilch zu digeriren, die filtrirte gelbe Flüssigkeit mit Salzsäure zu versetzen, wo eine suspendirt bleibende Ausscheidung entsteht, das Ganze mit Aether zu schütteln, und aus der ätherischen Lösung das Linin krystallisiren zu lassen. Das Linin bildet weiſse, seideartig glänzende Kryställchen, spec. schwerer als Wasser, deren wässerige Lösung (es ist in Wasser sehr wenig löslich) nur wenig, deren weingei-

(1) Aus N. Repert. Pharm. X, 11 in Chem. Centr. 1861, 124. — (2) Repert. Pharm. [2] XXII, 311; XXVI, 313; XXIX, 216; Berzelius' Jahresber. XXI, 389; XXIII, 504; XXIV, 528.

stige Lösung aber intensiv und anhaltend bitter schmeckt; es löst sich sehr leicht in Alkohol und in Aether, etwas weniger leicht in Essigsäure und in Chloroform; beim Erhitzen schmilzt es und wird es dann zersetzt; mit Kalkhydrat erhitzt entwickelt es kein Ammoniak; bei Einer Analyse ergab es 62,92 pC. C und 4,72 H.

Pyrola umbellata.

Nach S. Fairbank's (1) Untersuchung der *Pyrola* (*Chimaphila*) *umbellata* enthält diese Pflanze eisengrünenden Gerbstoff, Stärkmehl, Gummi, Schleimzucker, Pektinsäure, Harz, Fett, Chlorophyll, scharfe harzige Materie, gelben Farbstoff, eine als *Chimaphilin* bezeichnete gelbe krystallinische Substanz; die (getrockneten?) Blätter hinterlassen 5,24 pC. Asche. Zur Darstellung des Chimaphilins soll eine mit verdünntem Alkohol bereitete Tinctur mit Chloroform geschüttelt, nach dem Trennen der Flüssigkeiten die obere Schichte decantirt und die untere freiwilliger Verdunstung überlassen, die ausgeschiedene Substanz aus Alkohol umkrystallisirt werden; auch lasse es sich durch Destillation der Pflanze mit Wasser gewinnen, wo es sich im Retortenhalse verdichte; die Stengel liefern mehr Chimaphilin als die Blätter. Diese Substanz krystallisire in langen goldgelben Nadeln, sei geruch- und geschmacklos, schmelzbar, unverändert sublimirbar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, fetten und flüchtigen Oelen, werde durch concentrirte Salpetersäure und Salzsäure nicht angegriffen, durch Schwefelsäure verkohlt; die alkoholische Lösung werde durch Quecksilberchlorid und Gerbsäure nicht verändert. Die scharfe harzige Materie lasse sich der weingeistigen Tinctur durch Schütteln mit Aether entziehen und nach dem Eindunsten der ätherischen Lösung von Gerbsäure mittelst Wasser, von Chimaphilin mittelst Chloroform befreien.

(1) Aus d. Americ. Journ. of Pharm. XXXII, 254 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 582.

Buxus sempervirens. (Buxin.)

G. F. Walz (1) hat über das im Bux enthaltene Alkaloïd, das s. g. *Buxin* (2), folgende Mittheilungen gemacht. Aus der Lösung des salzs. oder schwefels. Salzes durch Ammoniak gefällt, ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet ist es ein weifsliches Pulver, anfangs geschmacklos, dann stark bitter schmeckend. Es löst sich in 6600 Th. kalten Wassers (unter Ertheilung schwacher alkalischer Reaction), 1800 Th. siedenden Wassers, 2 bis 3 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew., 5,2 Th. wasserfreien Alkohols, 13 Th. reinen Aethers (die alkoholischen und ätherischen Lösungen reagiren stark alkalisch). Bei dem Verdunsten der Lösungen bleibt es als amorpher Rückstand. Es löst sich leicht in Säuren, neutralisirt auch die Schwefelsäure; kein Salz wurde krystallisirt erhalten; auf Zusatz von Salpetersäure zu der Lösung eines Salzes des Alkaloïds mit einer anderen Säure entsteht ein weifser Niederschlag, welcher bald zu einer bräunlichen am Boden des Gefäfses festsitzenden Masse wird, die sich in salpetersäurehaltigem Wasser sehr wenig, in reinem Wasser und in Alkohol leichter löst; bezüglich der anderen Reactionen des Alkaloïds wie auch weiterer Angaben über die Salze verweisen wir auf die Abhandlung. Nach den Analysen der freien Base und des Platindoppelsalzes (durch Zusatz der Lösung des salzs. Salzes zu Platinchloridlösung als gelblichweifser etwas körniger Niederschlag erhalten) und einzelnen Bestimmungen am salzs. Salz und einer aus dem letzteren und Quecksilberchlorid bestehenden Verbindung setzt Walz die Formel der Base = $C_{38}H_{21}NO_6$ und betrachtet diese als identisch mit dem Bebeerin (3).

Theobroma Cacao.

Rost van Tonningen (4) untersuchte die Asche verschiedener Theile von Cacaobäumen aus den Pflanzungen

(1) N Jahrb. Pharm. XIV, 15; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 36; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 7. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 565. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 473. — (4) Aus d. Natuurk. Tijdschr. v. Nederlandsch Indie XX, 320 in Rép. chim. appliquée II, 261.

bei Manado auf Celebes. Der Aschengehalt ist in Procenten für die (bei 100° ?) getrocknete Substanz angegeben.

	Rinde	Blätter	Frucht	Samen
Aschengehalt	12,86	14,58	13,34	3,87
Zusammensetzung der Asche :				
Kieselsäure	34,60	42,65	Spur	0,99
Schwefelsäure	4,85	10,22	3,50	4,30
Chlor	0,63	0,25	0,30	0,45
Phosphorsäure	23,01	5,21	7,14	38,18
Kalk	11,65	14,38	3,76	1,94
Magnesia	4,56	6,19	3,21	Spur
Kohlens. Kalk	19,53	20,13	69,70	44,44
Kohlens. Natron	Spur	Spur	8,66	7,83

Wurzel von Rhamnus frangula.

Salm-Horstmar (1) hat über eine aus der Wurzelrinde von *Rhamnus frangula* erhaltene fluorescirende Flüssigkeit einige vorläufige Angaben gemacht.

Wurzel von Peucedanum officinale. (Peucedanin.)

Für das in der Wurzel von *Peucedanum officinale* enthaltene Peucedanin hatte J. R. Wagner früher (2) gezeigt, daſs es identisch ist mit dem aus der Wurzel von *Imperatoria Ostruthium* erhaltenen Imperatorin und daſs es beim Behandeln mit alkoholischer Kalilösung zu Angelicasäure und Oreoselin gespalten wird ($C_{24}H_{12}O_6 + KO, HO = C_{10}H_7KO_4 + C_{14}H_6O_4$). Wagner hat jetzt (3) die Möglichkeit erörtert, daſs sich das Peucedanin aus der der Angelicasäure entsprechenden Chlorverbindung und Oreoselin zusammensetzen lasse ($C_{10}H_7O_2Cl + C_{14}H_6O_4 = C_{24}H_{12}O_6 + HCl$) und daſs das Oreoselin in entsprechender Weise mit Chlorvaleryl Athamantin (dessen Formel er $= C_{24}H_{14}O_6$ annimmt) geben möge. Das Oreoselin $C_{14}H_6O_4$ sei wohl eine Art Alkohol mit sauerstoffhaltigem Radical, das Oreoselon $C_{28}H_{10}O_6$ der Aether, Athamantin die valerians. und Peucedanin die angelicas. Aetherart dieses Alkohols.

Wurzel von Aspidium filix mas.

E. Spiess (4) untersuchte die Asche des (von den

(1) Pogg. Ann. CIX, 589. — (2) Jahresber. f. 1854, 638. — (3) N. Jahrb. Pharm. XIII, 223. — (4) Vierteljahresschr. pr. Pharm. IX, 393; Chem. Centr. 1860, 766.

Spreublättchen befreiten aber mit der braunen Oberhaut versehenen) Wurzelstocks des männlichen Farrenkrauts. Der Aschengehalt betrug 2,74 pC. der lufttrockenen und 3,19 pC. der bei 100° getrockneten Substanz. Die Analyse der Asche ergab :

KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	PO_5	SiO_3	SO_3	Cl	CO_2	Verlust
6,78	1,17	37,73	1,27	2,67	0,07	14,87	8,48	9,08	3,88	12,80	0,25

Wurzel von Punica Granatum.

Spiess (1) fand den Aschengehalt der Wurzelrinde des Granatbaums 13,22 pC. der lufttrockenen und 15,02 pC. der bei 100° getrockneten Substanz betragend, und erhielt bei der Analyse der Asche folgende Zahlen :

KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	PO_5	SiO_3	SO_3	Cl	CO_2	Verlust
4,750	0,002	46,866	1,844	0,755	Spur	2,117	3,287	0,985	0,464	38,750	0,180

Wurzel von Piper methysticum.

Gobley (2) hat über die Wurzel von *Piper methysticum* Forster, die s. g. *Kawa-Wurzel*. Folgendes mitgetheilt. Die Wurzel hinterliefs bei dem Austrocknen bei 110 bis 120° 85 pC. Rückstand; nach dem Erschöpfen mit Alkohol und mit Wasser 75 pC. Rückstand, worin 26 Holzfaser und 49 Stärkmehl. Durch Ausziehen der Wurzel mit 80procentigem Alkohol wurde ein eigenthümlich riechendes und schmeckendes Extract erhalten, aus dessen Lösung in warmem Alkohol nadelförmige Krystalle sich ausschieden, während ein Harz gelöst blieb. Die als *Methysticin* bezeichnete krystallinische Substanz bildet, durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, geruch- und geschmacklose weifse seideartige kleine Nadeln, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und in Aether in der Kälte nur wenig löslich, reagirt neutral, schmilzt bei 130° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen, wird durch Salzsäure mit gelber, durch Salpetersäure mit orangegelber, durch reine Schwefelsäure mit violetter Färbung gelöst; sie ergab 62,03 pC. C, 6,10 H

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 392; Chem. Centr. 1860, 766. — (2) J. pharm. [3] XXXVII, 19; im Ausz. J. chim. méd. [4] VI, 129; Rép. chim. appliquée II, 6; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 567; Chem. Centr. 1860, 587; Chem. News II, 119.

Wurzel von Piper methysticum.

und 1,12 N. Das zugleich mit dem Methysticin in dem alkoholischen Extract der Kawa-Wurzel enthaltene Harz ist eine weiche grünlichgelbe, stark aromatisch riechende und stechend schmeckende, bei 50° schmelzende und bei stärkerem Erhitzen sich zersetzende Substanz, die mit Schwefelsäure eine intensiv-rothe Färbung giebt. Nach Gobley enthalten 100 Th. der von ihm untersuchten Kawa-Wurzel 15 Wasser, 26 Holzfaser, 49 Stärkmehl, 1 Methysticin, 2 scharfes aromatisches Harz, 3 Extractiv- und gummiartige Substanz, 1 Chlorkalium und 3 Magnesia, Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd. — ORorke (1), welcher die Untersuchung der Kawa-Wurzel schon früher begonnen und dann Gobley zu derselben veranlaſst hatte, hat bezüglich der Darstellung des auch von ihm als Methysticin bezeichneten krystallisirbaren Bestandtheils dieser Wurzel und des von ihm als *Kawin* bezeichneten Harzes (nach ihm des wirksamen Bestandtheils des Wurzel) Prioritätsreclamation gegen Cuzent erhoben, welcher die Darstellung eines krystallisirbaren, von ihm als *Kawaïn* bezeichneten Bestandtheils der Kawa-Wurzel ankündigte (2). Cuzent hat später (3), mit Entgegnung auf diese Reclamation, mitgetheilt, daſs dieser Bestandtheil stickstofffrei ist und 65,85 pC. C und 5,64 H enthält. — Ueber eine aus Tahiti unter der Bezeichnung Kawaïn erhaltene krystallinische, in Wasser lösliche und in Alkohol unlösliche, überhaupt von dem oben besprochenen krystallinischen Körper verschiedene Substanz hat W. Procter (4) einige Angaben veröffentlicht.

Süſsholz-Wurzel. (Glycyrrhicin.)

S. Martin (5) empfiehlt zur Darstellung des Glycyr-

(1) Compt. rend. L, 598. — (2) Compt. rend. L, 436. — (3) Compt. rend. LII, 205; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 150; J. pr. Chem. LXXXII, 463; Chem. Centr. 1861, 256; auch, zugleich mit Notizen über die Kawa-Wurzel, aus den Recherches sur les principales productions de Taïti in J. pharm. [3] XXXIX, 202. — (4) Aus d. Amer. Journ. of Pharm. in Chem. News II, 338. — (5) Aus d. Bulletin général de thérapie 30 Sept. 1860 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 259.

rhicins folgendes Verfahren. Man erschöpft die fein zerschnittene oder gröblich gestofsene Süfsholzwurzel mit kaltem Wasser, setzt zu 24 Th. der filtrirten Flüssigkeit 1 Th. saures weins. Kali und zu der von dem Niederschlag getrennten Flüssigkeit falls sie noch süfs schmeckt eine neue Menge dieses Salzes, digerirt den vorher in gelinder Wärme getrockneten Niederschlag mit Alkohol, und bringt die von saurem weins. Kali und anderen im Alkohol unlöslichen Substanzen getrennte alkoholische Lösung zur Trockne. — Martin macht noch darauf aufmerksam, dafs der wässerige Aufgufs der Süfsholzwurzel auf Zusatz von kohlens. Kali eine schön safrangelbe Färbung annimmt.

Wurzel von Sanguinaria Canadensis.

G. D. Gibb (1) hat über die Wurzel der *Sanguinaria Canadensis* Mittheilungen gemacht, welchen wir hier nur entnehmen, dafs darin aufser dem Sanguinarin noch zwei andere Basen enthalten seien (eine wegen der Aehnlichkeit mit dem im Opium gefundenen Porphyroxin mit dem letzteren Namen, ferner eine als Puccin, an den indianischen Namen der Pflanze erinnernd, bezeichnete).

Zwiebel von Scilla maritima.

Von einer Abhandlung Mandet's, welcher zwei nach seiner Meinung bisher zusammengeworfene Bestandtheile der Meerzwiebel : giftiges *Sculeïn* und heilkräftiges aber unschädliches *Scillitin*, isolirt haben will, ist aufser einer kurzen Ankündigung (2) Nichts bekannt geworden.

Rinde von Daphne Mezereum. (Daphnin.)

Zwenger (3) hat den als Daphnin bezeichneten krystallisirbaren Körper untersucht, welcher von Vauquelin (4) in der Rinde von *Daphne alpina*, von L. Gmelin und Baer (5) in der Rinde von *Daphne Mezereum* (Seidelbast) gefunden worden war. Nach Zwenger

(1) Pharm. J. Trans. [2] I, 454; im Ausz. Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 56. — (2) Compt. rend. LI, 87. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXV, 1; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXII, 196; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 93; Chem. Centr. 1860, 828; Rép. chim. pure III, 77. — (4) Annales de chimie LXXXIV, 173. — (5) Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. XXXV, 1.

Rinde von Daphne Mezereum. (Daphnin.)

gewinnt man das Daphnin am Besten in der Art, daſs man die frische, aus der ersten Blüthenzeit stammende Rinde des Seidelbastes (ältere Rinde liefert viel weniger Daphnin), nachdem sie fein zerschnitten mit Weingeist befeuchtet zu einer faserigen Masse zerstoſsen ist, mit starkem Alkohol längere Zeit im Wasserbade digerirt, aus dem alkoholischen Auszug (welcher durch Einwirkung auf neue Mengen Seidelbastrinde concentrirter gemacht werden kann) den Alkohol abdestillirt, den vorher im Wasserbade von Alkohol vollständig befreiten Rückstand unter stetem Umrühren mit Wasser auskocht, nach dem Erkalten von einer grünen harzigen, auch in verdünntem Weingeist leicht löslichen Masse abfiltrirt, die unreine wässerige Daphninlösung mit einfach-essigs. Bleioxyd versetzt, die von der entstandenen Ausscheidung abfiltrirte Flüssigkeit mit überschüssigem basisch-essigs. Bleioxyd fällt, letzteren gelben Niederschlag (dessen Menge bei längerem Kochen erheblich zunimmt) nach dem Auswaschen in kochendem Wasser vertheilt und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat zu Syrupconsistenz eindampft und einige Tage stehen läſst, wo sich Krystalle von Daphnin ausscheiden, die durch Abwaschen mit kaltem verdünntem Weingeist und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Zwenger bespricht noch, wie das in der unreinen wässerigen Lösung enthaltene Daphnin durch längeres Kochen mit überschüssigem frisch gefälltem Bleioxydhydrat an Bleioxyd gebunden und dann aus dieser Verbindung abgeschieden werden kann; auch, wie das Daphnin aus einem bei der Darstellung des Extract. mezerei aeth. rückständig bleibenden Material gewonnen werden kann. — Das Daphnin krystallisirt leicht, bei langsamem Erkalten der warmen wässerigen oder weingeistigen Lösung in farblosen rectangulären Prismen, beim raschen Krystallisiren in seideglänzenden Nadeln. Es ist wenig löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser, leichter in kaltem und sehr leicht in

Rinde von Daphne Mezereum. (Daphnin.)

siedendem Weingeist, nicht in Aether. Es reagirt in warmer concentrirter Lösung entschieden sauer, schmeckt bitter und dann adstringirend. Die Krystalle verlieren gegen 100° Wasser; das entwässerte Daphnin schmilzt bei etwa 200° zu einer farblosen Flüssigkeit, meist unter Zersetzung und Bildung von Dämpfen (es erstarrt dann amorph, giebt mit einfach-essigs. Bleioxyd gelbe Fällung, mit Eisenchlorid grüne Färbung), und färbt sich und verbrennt bei stärkerem Erhitzen. Mit ätzenden und mit kohlens. Alkalien bildet das Daphnin goldgelbe, bei Einwirkung der Luft (rascher beim Kochen) sich bräunende Lösungen. Salpeters. Silberoxyd wird bei dem Kochen mit Daphninlösung langsam, bei Zusatz von Ammoniak rasch zu Metall reducirt. Neutrales Eisenchlorid färbt concentrirte wässerige Daphninlösung bläulich; beim Kochen wird die Flüssigkeit gelb und scheidet beim Erkalten einen dunkelgelben Niederschlag ab. Eisenchlorür und schwefels. Eisenoxydul geben mit Daphninlösung keine Reaction; Kupferoxyd wird in alkalischer Lösung durch Daphnin nur sehr langsam bei anhaltendem Kochen zu Oxydul reducirt. In Essigsäure löst sich das Daphnin in der Wärme leicht und ohne Zersetzung; durch Salpetersäure wird es in der Kälte unter Zersetzung roth gefärbt und schnell gelöst, und beim Erwärmen bildet sich Oxalsäure. Zwenger giebt dem bei 100° getrockneten Daphnin die Formel $C_{62}H_{34}O_{38}$; das lufttrockene enthält noch 8 HO, welche schon bei gelindem Erwärmen entweichen. — Durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure ist das Daphnin zu Zucker und *Daphnetin* spaltbar; kocht man eine Lösung des Daphnins in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure bis die Flüssigkeit gelbe Färbung zeigt, und verdünnt sie dann mit Wasser, so scheiden sich beim Erkalten feine Krystalle von unreinem Daphnetin aus. Dieselbe Spaltung erleidet das Daphnin bei mehrstündigem schwachem Erwärmen mit Emulsin in wässeriger Lösung; auch, mindestens theilweise, wenn einer Daphninlösung etwas Trau-

Rinde von Daphne Mezereum. (Daphnin.)

benzucker zugesetzt und durch Hefe Gährung eingeleitet wird; ferner bei der trockenen Destillation des Daphnins. Zur Reinigung der Daphnetinkrystalle werden sie in warmem Wasser gelöst, die Lösung mit einfach-essigs. Blei oxyd gefällt, der ausgewaschene gelbe gelatinöse Niederschlag mit kochendem Wasser übergossen in der Wärme mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die aus dem erkaltenden Filtrat anschiefsenden Krystalle, wenn gefärbt noch einmal ebenso behandelt, zuletzt aus Wasser umkrystallisirt. Das Daphnetin kann auch direct aus dem eingedampften alkoholischen Extract der Seidelbastrinde durch Behandlung desselben mit Salzsäure oder (weniger zweckmäfsig (1)) durch trockene Destillation desselben dargestellt werden. Das Daphnetin reagirt nur sehr schwach sauer, schmeckt in geringem Grade adstringirend. Es löst sich leicht in kochendem Wasser mit etwas gelblicher Färbung und krystallisirt beim Erkalten gröfstentheils in farblosen feinen klinometrischen Prismen; es ist in siedendem Alkohol noch leichter, in Aether nur wenig löslich. Es schmilzt rasch erhitzt oberhalb 250° zu einer etwas gelblichen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, sublimirt

(1) Bei der trockenen Destillation des eingedampften alkoholischen Extracts der Seidelbastrinde bildet sich neben dem Daphnetin — doch nicht aus dem Daphnin sondern durch Zersetzung einer die Eigenschaften einer Säure zeigenden Substanz, welche bei der Darstellung des Daphnins in der S. 553 erwähnten grünen harzigen Masse bleibt — *Umbelliferon.* Bei der Destillation jenes Extracts verdichtet sich in der gut abgekühlten Vorlage eine verhältnifsmäfsig geringe Menge Flüssigkeit, die neben Essigsäure und empyreumatischen Stoffen kleine Krystallnadeln ausgeschieden enthält. Diese Krystalle, welche aus Wasser und dann aus sehr verdünntem Weingeist umkrystallisirt werden, sind ein Gemenge von Daphnetin und Umbelliferon; aus der Lösung derselben in siedendem Wasser wird durch einfach-essigs. Bleioxyd das Daphnetin gefällt, und aus der heifs filtrirten Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten das Umbelliferon. Was Zwenger über letzteren, mit dem Chinon gleiche Zusammensetzung zeigenden Körper mittheilt, ist bereits im Wesentlichen im vorhergehenden Jahresbericht, S. 578 f., angegeben.

Rinde von Daphne Mezereum. (Daphnin.)

aber namentlich bei Luftwechsel schon bei niedrigerer Temperatur leicht und vollständig (in geschlossenen Räumen langsam bis zum Schmelzpunkt erhitzt erleidet es theilweise Zersetzung). Durch Salpetersäure wird es intensiv roth gefärbt, von concentrirter Schwefelsäure bei schwachem Erwärmen unter gelber Färbung ohne Zersetzung gelöst, beim Erhitzen zersetzt, durch Salzsäure beim Erhitzen rasch gelöst und auch bei anhaltendem Kochen nicht verändert, durch reine oder kohlens. Alkalien zu gelben oder rothgelben, an der Luft meist sich dunkler färbenden Flüssigkeiten gelöst. Das Daphnetin reducirt salpeters. Silberoxyd rasch und scheidet aus alkalischer Kupferoxydlösung schon in der Kälte Kupferoxydul aus; es giebt mit neutralen Eisenoxydsalzen grüne Färbung, die bei einem Ueberschufs von Eisensalz, rascher noch bei Zusatz freier Säure wieder verschwindet, mit Eisenoxydulsalzen nur wenn es im Ueberschufs vorhanden ist schwache grünliche Färbung, mit einfach- und mit basisch-essigs. Bleioxyd gelbe Niederschläge. Dem Daphnetin giebt Zwenger nach seinen Analysen die Formel $C_{38}H_{14}O_{18}$ (für die Bildung desselben aus Daphnin die Gleichung: $C_{62}H_{34}O_{38} + 4\,HO = C_{38}H_{14}O_{18} + 2\,C_{12}H_{12}O_{12}$), der gelatinösen gelben Bleioxydverbindung nach dem Trocknen bei 100° die Formel $C_{38}H_{10}Pb_4O_{18}$ (diese Verbindung wird bei längerem Kochen mit Wasser theilweise zersetzt).

Rinde von Aesculus hippocastanum. (Paviin o. Fraxin).

Stokes' Angabe (1), dafs das von ihm auch in der Rinde von *Aesculus hippocastanum* aufgefundene *Paviin* wohl mit dem *Fraxin* identisch sei, veranlafste Rochleder (2) zu der Mittheilung seiner schon früher bezüglich des Vorkommens des Fraxins in der Rinde jenes Baumes erhaltenen Resultate. Er erhielt Fraxin durch

(1) Jahresber. f. 1859, 578. — (2) Wien. Acad. Ber. XL, 37; J. pr. Chem. LXXX, 173; Chem. Centr. 1860, 481.

Rinde von Aesculus hippocastanum. (Pavlin o. Fraxin.)

Auskochen von Rofskastanienrinde mit Weingeist von 35° Baumé, Fällen des filtrirten Decoctes mit weingeistigem einfach-essigs. Bleioxyd, Zerlegen des mit Weingeist ausgewaschenen und in Wasser vertheilten (die Gerbsäure der Rinde und Fraxin enthaltenden) Niederschlages mit Schwefelwasserstoff, Eindunsten der fluorescirenden wässerigen Flüssigkeit im leeren Raum über Schwefelsäure, Behandeln des gepulverten Rückstandes mit wenig Wasser von 0°, rasches Trennen der Gerbsäurelösung von den Fraxinkrystallen und Reinigen der letzteren durch Umkrystallisiren. Die Zusammensetzung des Fraxins aus Rofskastanienrinde ergab sich mit der des Fraxins aus der Eschenrinde (1) nahe übereinstimmend; Rochleder drückt jetzt diese Zusammensetzung des (bei 110 bis 113° getrockneten) Fraxins, unter Berücksichtigung der bei der Spaltung desselben auftretenden Menge Zucker, durch die Formel $C_{54}H_{30}O_{34}$ aus und giebt für die Spaltung desselben die Gleichung : $C_{54}H_{30}O_{34} + 6 HO = C_{30}H_{12}O_{16} + 2 C_{12}H_{12}O_{12}$ (für das Fraxetin hatte er die Formel $C_{30}H_{12}O_{16}$ schon früher (2) aufgestellt).

Rinde von Phillyrea latifolia. (Phillyrin.)

Im Jahresbericht f. 1854, 629 wurde Bertagnini's Untersuchung eines in der Rinde der *Phillyrea latifolia* vorkommenden krystallisirbaren Körpers, des *Phillyrins* besprochen : die Darstellung desselben, seine Eigenschaften und Zusammensetzung, und seine Spaltbarkeit zu Zucker und *Phillygenin*. S. de Luca, welcher sich später mit Bertagnini zu der Fortsetzung dieser Unter-

(1) Der Rinde von *Fraxinus excelsior*. An L. Gmelin's (Ann. Ch. Pharm. XXXIV, 354) Wahrnehmung, dafs in der Rinde der Manna-Esche (*Fraxinus ornus* L.) eine fluorescirende Substanz enthalten ist, wurde im Jahresber. f. 1856, 144 erinnert; auf die Leichtigkeit, mit welcher sich aus der letzteren Rinde eine deutlich fluorescirende wässerige Flüssigkeit erhalten läfst, hat jetzt wieder L. Dufour (Compt. rend. LI, 31; Instit. 1860, 225) aufmerksam gemacht. — (2) Jahresber. f. 1859, 577.

Rinde von Phillyrea latifolia. (Phillyrin.)

suchung vereinigte, hat nun (1) die Resultate derselben veröffentlicht. Wir fügen dem früher Berichteten hier nur Folgendes ergänzend hinzu. Der Wassergehalt des krystallisirten Phillyrins (für das getrocknete bleibt die Formel $C_{54}H_{34}O_{22}$) sei je nach der Feuchtigkeit und Temperatur der Luft wechselnd, entweiche übrigens schon bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure oder in einem Strome trockener Luft. Das Phillyrin schmilzt gegen 160° zu einer farblosen Flüssigkeit; gegen 250° beginnt Färbung und bei etwa 250° Zersetzung. 1 Th. Phillyrin braucht bei 9° etwa 1300 Th. Wasser und 40 Th. Alkohol zur Lösung. Die bei der Darstellung des Phillyrins durch Behandeln des Decocts der Phillyrea-Rinde mit Aetzkalk oder Bleioxyd in der Hitze, Eindampfen des Filtrats und Auskrystallisirenlassen des Phillyrins bleibende Flüssigkeit enthält Mannit. Durch Einwirkung des Chlors, des Broms und der Salpetersäure auf das Phillyrin und das Phillygenin (bezüglich dessen Luca's Mittheilung Nichts Neues kennen lehrt) wurden folgende Derivate erhalten, über die indessen Nichts Genaueres angegeben ist :

Phillyrin	$C_{54}H_{34}O_{22}$	Phillygenin	$C_{42}H_{24}O_{12}$
Dichlorophillyrin	$C_{54}H_{32}Cl_2O_{22}$	Dichlorophillygenin	$C_{42}H_{22}Cl_2O_{12}$
Dibromophillyrin	$C_{54}H_{32}Br_2O_{22}$	Dibromophillygenin	$C_{42}H_{22}Br_2O_{12}$
Nitrophillyrin	$C_{54}H_{33}(NO_4)O_{22}$	Nitrophillygenin	$C_{42}H_{23}(NO_4)O_{12}$
Dinitrophillyrin	$C_{54}H_{32}(NO_4)_2O_{22}$	Dinitrophillygenin	$C_{42}H_{22}(NO_4)_2O_{12}$
Chloronitrophillyrin	$C_{54}H_{32}Cl(NO_4)O_{22}$	Chloronitrophillygenin	$C_{42}H_{22}Cl(NO_4)O_{12}$
Bromonitrophillyrin	$C_{54}H_{32}Br(NO_4)O_{22}$	Bromonitrophillygenin	$C_{42}H_{22}Br(NO_4)O_{12}$

Rinde von Cinchona Calisaya u. C. lucumaefolia.

Bei der Untersuchung der organischen Bestandtheile der auf Java angepflanzten Chinabäume kam de Vry (2) zu den Resultaten : dafs die Rinde der Calisayastämme eine hinreichende Menge von Chinaalkaloïden enthält (3),

(1) Compt. rend. LI, 868; Instit. 1860, 291; Rép. chim. pure II, 477; Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 124; Chem. Centr. 1861, 29. — (2) Bonplandia 1860, Nr. 17 u. 18, 270; N. Jahrb. Pharm. XIV, 242; im Ausz. Rép. chim. appliquée II, 315. — (3) Die Rinde noch nicht ganz 5 Jahre alter Calisayabäume ergab 4,3 pC. roher (noch durch Farbstoffe verunreinigter) Alkaloïde.

dafs diese Alkaloïde in geringerer Menge auch in anderen Theilen der Pflanze, doch nicht in den Blättern gefunden werden, dafs in der Rinde der C. lucumaefolia bis jetzt nur geringe Mengen von Alkaloïden gefunden werden konnten, und dafs alle Theile beider Cinchona-Arten Chinovabitter (1) und Chinasäure enthalten.

Rinde von Cedrela febrifuga.

In der, als Fiebermittel angewendeten, Rinde der auf Java verbreiteten *Cedrela febrifuga* fand Fromberg (2) keine organische Base; er wies darin nur ein bitteres Harz, Gerbsäure u. a. nach. Auch in der, gleichfalls als Fiebermittel versuchten, Rinde der auf Celebes wachsenden *Nauclea orientalis* Lam. fand Altheer (3) keine organische Base.

von Nauclea orientalis.

Südamerikanische Seifenrinde.

Bleekrode (4) hat Mittheilungen gemacht über die s. g. südamerikanische Seifenrinde (darüber, von welchem Baume dieselbe stammt, liegt keine Angabe vor), deren wässeriger Auszug wie Seifenwasser schäumt und zum Waschen von Zeugen anwendbar sein soll. Die innere Rinde (der Bast) ergab lufttrocken 13,9 (nach vorgängigem Trocknen bei 100° 18,5) pC. Asche, wovon 1,2 in Wasser löslich ist, der Rest aus kohlens. Kalk besteht. Die Bastschichten sind von zahlreichen Krystallnadeln, deren Form anscheinend die des Arragonits ist, durchsetzt. Bleekrode beschreibt das Verhalten des wässerigen Auszugs; derselbe enthält Saponin und eine Pektinsubstanz.

Blätter von Digitalis purpurea. Digitalin.

Kosmann (5) hat, ohne Berücksichtigung früherer

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 578. — (2) Aus d. Natuurk. Tijdschr. v. Nederl. Indie XVIII, 173 in Rép. chim. appliquée II, 72. — (3) Aus d. Natuurk. Tijdschr. v. Nederl. Indie XVIII, 273 in Rép. chim. appliquée II, 72. — (4) Rép. chim. appliquée II, 8 u. 57; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 768. — (5) J. pharm. [3] XXXVIII, 5; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 109; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 234, wo auch die Resultate früherer Untersuchungen über das Digitalin und die Bestandtheile der Digitalis purpurea überhaupt zusammengestellt sind. Ueber diese Untersuchungen vgl. Berzelius' Jahresber. XXVI, 515 u. 720 ff., XXVII, 290, 479 f. und diesen Jahresbericht f. 1847 u. 1848, 644 u. 808; f. 1851, 567; f. 1852, 679; f. 1855, 699; f. 1858, 528 f.

Arbeiten (1), eine Abhandlung über das Digitalin und seine Zersetzungsproducte veröffentlicht. Nach ihm hat das bei 100° getrocknete Digitalin (über Darstellung und Eigenschaften ist Nichts angegeben) die Zusammensetzung $C_{54}H_{45}O_{30}$. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure werde es gespalten zu Zucker und *Digitaliretin* $C_{30}H_{25}O_{10}$ ($= C_{54}H_{45}O_{30} + 4HO - 2C_{12}H_{12}O_{12}$), welches in kaltem Alkohol wenig, in heifsem leicht löslich sei und aus dieser Lösung in glänzenden Körnern erhalten werden könne. Digitalin löse sich bei dem Kochen mit mäfsig verdünnter Natronlauge unter Umwandlung zu *Digitalinsäure*, die durch Säuren flockig ausgefällt und aus der Lösung in Alkohol in weifsen Flittern, bei 100° getrocknet $C_{54}H_{48}O_{33}$, erhalten werde, krystallisirbare Salze bilde und bei Einwirkung starker Säure auch zu Zucker und Digitaliretin zerfalle.

Blätter von Globularia Alypum.

Nach G. F. Walz (2) enthalten die Blätter der *Globularia Alypum* L. von eigenthümlichen Bestandtheilen hauptsächlich einen Bitterstoff, eine Gerbsäure, einen gelben Farbstoff und ein sehr stark und angenehm riechendes Harz. Der als *Globularin* bezeichnete Bitterstoff sei $C_{60}H_{44}O_{28}$ und werde durch verdünnte Schwefelsäure zu Zucker $C_{12}H_{12}O_{12}$, *Globularetin* $C_{24}H_{14}O_{6}$ (einem weifsen pulverigen, in der Wärme zu einem Harze zusammenfliefsenden Körper) und *Paraglobularetin* $C_{24}H_{16}O_{8}$ (einer etwas gefärbten pulverigen, in Aether unlöslichen, aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser sich ohne Veränderung ausscheidenden Substanz) unter Elimination von 2HO zersetzt. Das riechende Harz, welches Walz als *Globularesin* bezeichnet, sei $C_{40}H_{32}O_{10}$; für den gelben Farbstoff werden einige Reactionen angegeben, und die Gerbsäure als *Globularitannsäure* bezeichnet (die bei 100° getrocknete Bleioxydverbindung dieser Säure sei 2PbO, $C_{16}H_{12}O_{14}$).

(1) Vgl. über die Spaltung des Digitalins durch Säuren Jahresber. f. 1855, 699 und namentlich Jahresber. f. 1858, 528 f. — (2) N. Jahrb. Pharm. XIII, 281.

Blätter von Ligustrum vulgare.

Kromayer (1) bestätigte das schon von Polex (2) angegebene Vorkommen von Mannit in den Blättern von *Ligustrum vulgare* L.

Blätter von Arum maculatum.

C. Rode (3) untersuchte die Asche der (nach ihrer vollständigen Ausbildung im Mai gesammelten) Blätter von *Arum maculatum*. 100 Th. frischer Blätter verloren bei gewöhnlicher Temperatur 86,8 und dann noch bei 100° 1,2 Wasser; die bei 100° getrockneten Blätter gaben 10,12 pC. Asche von der Zusammensetzung:

KO	NaO	NaCl	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_3O_4	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2	Summe
16,75	7,87	2,40	28,74	8,53	0,15	2,29	0,60	5,26	6,27	3,81	17,54	99,71

Blätter der Cocospalme.

Ueber ein aus den Blättern der Cocospalme austretendes Gummi hat Lépine (4) Einiges mitgetheilt. Wir heben hier nur hervor, dafs dieses Gummi eine in Wasser wenig, in Weingeist und in Aether reichlicher lösliche, sauer reagirende, Kupferoxyd in der alkalischen Lösung des weins. Salzes zu Oxydul reducirende krystallisirbare Substanz enthalte.

Blüthen von Prunus Padus.

Ueber den Blausäuregehalt der Blüthen und Blätter von *Prunus Padus* hat O. Geiseler (5) Mittheilungen gemacht.

Semen cinae.

C. Eylerts (6) untersuchte die Asche des s. g. Wurmsamens. 100 Th. lufttrockener Substanz (die bei 100° 10 pC. an Wasser verlor) gaben 6,57 Th. Asche von der Zusammensetzung:

KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	PO_5	SiO_3	SO_3	Cl	CO_2	Verlust
5,94	11,88	14,00	7,05	2,00	2,33	6,22	31,65	7,05	2,05	8,77	1,11

Früchte von Cydonia vulgaris.

Nach Lancaster (7) ist in dem Quittensaft Aepfelsäure enthalten; 453 Grm. der Frucht gaben 1,6 Grm.

(1) Arch. Pharm. [2] CI, 281. — (2) Daselbst XVII, 75. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 530. — (4) J. pharm. [3] XXXVIII, 403; Rép. chim. appliquée III, 62. — (5) Arch. Pharm. [2] CII, 142; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 848. — (6) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 529. — (7) Aus d. Amer. Journ. of Pharm. XXXI, 198 in Rép. chim. appliquée II, 176.

krystallisirtes äpfels. Bleioxyd. Auch der Fruchtsaft von *Solanum Lycopersicon* enthält nach Lancaster Aepfelsäure (1), neben Citronsäure; 453 Grm. der Frucht gaben 0,6 Grm. krystallisirten sauren äpfels. Kalk.

Früchte von Solanum Lycopersicon.

Früchte von Arbutus unedo.

Nach Filhol (2) enthalten die reifen Früchte von *Arbutus unedo* eine erhebliche Menge Fruchtzucker, Parapektin, eine dem Wachs analoge gelbe Substanz, einen bei Einwirkung von Aetzkali sich violett und bei Einwirkung von Säuren gelb färbenden Farbstoff, Metapektinsäure und Spuren von Stärkmehl.

Früchte von Rottlera tinctoria.

G. Leube d. j. (3) untersuchte das als *Kamala* bezeichnete neue Bandwurmmittel, welches durch Abbürsten der hochrothen Drüschen und Sternhaare von den Früchten der *Rottlera tinctoria* Roxb. erhalten wird (4). Er fand in dem hochrothen lockeren Pulver 47,6 pC. harzartige Substanz, 19,7 sonst durch Extractionsmittel Ausziehbares (Citronsäure, eisengrünende Gerbsäure, Stärkmehl, Gummi, Extractivstoff, Oxalsäure, Albumin, Humussäure, unorganische Substanzen), 7,7 Faserstoff und 25,0 Mineralsubstanzen. Die mittelst Aether ausgezogene harzartige Substanz liefs sich durch Behandlung mit kaltem Alkohol in ein in dieser Flüssigkeit leichtlösliches und ein darin schwerlösliches Harz zerlegen; ersterem (bei 80° schmelzenden) giebt Leube die Formel $C_{30}H_{18}O_8$, letzterem (bei 191°

(1) Bertagnini (Jahresber. f. 1855, 478) fand in den unreifen Früchten von Solanum Lycopersicon keine Aepfelsäure, sondern nur Citronsäure; letztere fand in diesen Früchten auch Plummer (aus d. Amer. Journ. of Pharm. XXIII, 165 in Rép. chim. appliquée II, 176). — (2) Compt. rend. L, 1185; Rép. chim. appliquée II, 224; Rép. chim. pure II, 306; Chem. Centr. 1860, 719. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 321; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 777. — (4) Vgl. Hanbury in Pharm. J. Trans. XVII, 495; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 248; auch Francke in Arch. Pharm. [2] CV, 169. Die Resultate Leube's sind durchaus abweichend von denen Anderson's (Jahresber. f. 1855, 669); namentlich gelang es Ersterem auch nicht, den krystallinischen Farbstoff, das *Rottlerin*, zu erhalten.

schmelzenden) $C_{16}H_{12}O_{10}$; beide sind spröde, rothgelb, lösen sich in kalter Kalilauge, auch in kohlens. Alkalien und Ammoniak, mit schön rother Färbung, werden durch Säuren aus dieser Lösung ohne Veränderung abgeschieden, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht verändert, durch Salpetersäure unter Bildung von Oxalsäure zersetzt. — Die Asche, 28,85 pC. der Substanz betragend, ergab die Zusammensetzung :

KO u. NaO	MgO	CaO	Mn_3O_4	Fe_2O_3	SiO_3*)	SiO_3†)	Cl u. SO_3	Summe
0,9	0,2	4,1	0,7	8,5	1,2	83,8	Spur	99,4

*) Lösliche Kieselsäure. — †) Unlösliche Kieselsäure.

Samen von Glaucium flavum.

Cloëz (1) hat die Samen von *Glaucium flavum* untersucht. Der lufttrockene Samen verliert bei 110° 8 pC. Wasser. Der bei 110° getrocknete Samen enthält 42,5 pC. Oel. Die Stengel gaben (lufttrocken?) 4,58, der Samen 9,32 pC. Asche. Es würden gefunden in 100 Th. der Asche *A* der Stengel, *B* des Samens :

	CO_2	SO_3	PO_5	SiO_3	NaCl	KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	X*)
A:	6,89	5,89	2,40	4,15	29,14	13,82	—	29,00	3,85	0,82	0,02	5,02
B:	22,39	0,76	11,29	2,76	1,07	5,86	1,59	38,22	5,95	5,22	0,70	4,19

*) Sand u. Verlust.

Samen von Sinapis nigra. (Myronsäure.)

Bussy (2) hatte bekanntlich angegeben, in dem Samen des schwarzen Senfs sei das Kalisalz einer als Myronsäure bezeichneten Säure enthalten, zugleich mit einem (auch in dem weifsen Senf enthaltenen) emulsinartigen Körper, dem Myrosin, durch dessen Einwirkung auf jenes Kalisalz bei Gegenwart von Wasser das flüchtige Senföl sich bilde. Winckler (3) hatte dann angegeben, auch aus Meerrettig saures myrons. Kali erhalten zu haben, Thielau (4) aber vergeblich die Darstellung des myrons. Kali's aus dem Samen des schwarzen Senfs versucht und die Existenz jenes Salzes überhaupt bezweifelt. — H. Ludwig und

(1) Instit. 1860, 124; theilweise Compt. rend. L, 573. — (2) J. pharm. [2] XXVI, 39; Ann. Ch. Pharm. XXXIV, 223. — (3) Jahresber. f. 1849, 436. — (4) Jahresber. f. 1858, 307.

Samen von Sinapis nigra. (Myronsäure.)

W. G. Lange (1) haben jetzt die Existenz des myrons. Kali's bestätigt. 1 Pfund gestoſsener schwarzer Senf wurde, nach zweimaligem Ausziehen mit je 24 Unzen 80procentigen Weingeists in der Wärme (2), zweimal mit kaltem Wasser ausgezogen; die vereinigten wässerigen Auszüge wurden bis zu Syrupdicke verdunstet, der Rückstand mit Weingeist heiſs ausgezogen, die beim Erkalten sich trübende Flüssigkeit filtrirt und weiter eingedunstet; in der concentrirten Flüssigkeit bildeten sich nun nadelförmige Krystalle von myrons. Kali, die durch Umkrystallisiren völlig weiſs erhalten wurden. So wurde aus 1 Civilpfund schwarzem Senf 1 Grm. myrons. Kali erhalten; bei einer zweiten Darstellung gaben 3 Civilpfund schwarzer Senf gegen 7,5 Grm. farbloses krystallisirtes myrons. Kali. Dieses Salz reagirt neutral, schmeckt kühlend bitter, verbrennt unter Ausstoſsung stechenden Geruchs und Verkohlung und Zurücklassung von neutralem schwefels. Kali; das Salz verliert nach dem Trocknen an der Luft bei 100° nur eine unerhebliche Menge Wasser; in ihm wurden gefunden (nach Reduction einer kleinen Menge darin enthaltenen Kalks auf Kali) 29,98 pC. C, 4,91 H, 3,97 N, 14,93 S,

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 430 u. 577; im Ausz. Arch. Pharm. [2] CIII, 155 u. CV, 20; Chem. Centr. 1861, 148; Ann. ch. phys. [3] LXI, 147; Rép. chim. pure III, 74; J. pharm. [3] XXXIX, 236 u. 431. — (2) Nach dem Abdestilliren des Weingeists aus den vereinigten weingeistigen Auszügen im Wasserbad schied sich in dem Rückstand ein phosphorhaltiger ölігharziger Körper aus. Die von diesem Körper abfiltrirte Flüssigkeit war dunkelbraun gefärbt und schmeckte stark bitter; durch Behandeln mit Knochenkohle verlor sie die braune Farbe und den bitteren Geschmack. Weingeist entzog dann der Knochenkohle eine bräunliche unkrystallisirbare Substanz, von welcher Ludwig und Lange vermuthen, daſs sie das saure Salz einer schwefelhaltigen Base sein möge; diese Substanz oder die darin enthaltene Base ist leicht veränderlich, namentlich bei Einwirkung von Alkalien und den Verbindungen leicht reducirbarer Metalle, und bildet mit myrosinhaltiger Flüssigkeit (dem kalten wässerigen Aufguſs des gepulverten weiſsen Senfs) flüchtiges Senföl.

Samen von Sinapis nigra. (Myronsäure.)

34,92 O und 11,29 KO, wofür die Formel KO, $C_{20}H_{19}NS_4O_{18}$ gegeben wird, welche die Elemente des sauren schwefligs. Kali's KO, S_2O_4, des Schwefelcyanallyls C_6H_5, C_2NS_2 und des Krümelzuckers $C_{12}H_{14}O_{14}$ in sich schliefse. Bei der Einwirkung von (durch Extraction von weifsem Senf mit kaltem Wasser) frisch bereitetem Myrosin auf myrons. Kali bildet sich flüchtiges Senföl, ohne dafs ein Gas dabei entwickelt würde; als nach beendigter Einwirkung das Senföl abdestillirt wurde, hinterblieb eine durch suspendirten Schwefel stark milchig getrübte, schwefels. Kali in Lösung enthaltende Flüssigkeit, deren Abdampfrückstand an Weingeist gährungsfähigen Zucker und eine Substanz, welche bei dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine neue Menge gährungsfähigen Zuckers lieferte (die Summe dieser beiden Quantitäten Zucker betrug 45 pC. vom Gewichte des angewendeten myrons. Kali's), abgab. Myrons. Kali zeigt, auch nach vorgängigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Abstumpfen der Säure mit Kalk, mit Bierhefe gemischt keine Entwickelung von Kohlensäure. Unter den bezüglich des Verhaltens der wässerigen Lösung des myrons. Kali's gegen Basen, Säuren und Salze gemachten Angaben heben wir hier hervor, dafs salpeters. Silberoxyd in jener Lösung anfangs keine Veränderung hervorbringt, nach wenigen Minuten jedoch bei gewöhnlicher Temperatur eine weifse Trübung und dann allmälig ein weifser Niederschlag entsteht, welcher sich beim Kochen wieder auflöst, um bald einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber sich bilden zu lassen, wobei ein deutlicher Geruch nach flüchtigem Senföl auftritt, das sich also hier ohne Mitwirkung von Myrosin bildet.

Owala-Samen.

Arnaudon (1) hat Mittheilungen gemacht über die an Oel sehr reichen Samen einer im westlichen Afrika wachsenden, Schoten tragenden Pflanze, welche am Gabon als

(1) J. pharm. [3] XXXVII, 404.

Owala, bei Fernando-Po als Opochala bezeichnet werden, und das daraus zu gewinnende Oel.

S. g. Proteïnsubstanzen im Allgemeinen.

Schoonbrodt (1) kündigt an, dafs es nach (nicht weiter beschriebenen) Versuchen von ihm als möglich erscheine, Zucker zu eiweifsartiger Substanz umzuwandeln, und es sei wahrscheinlich, dafs die eiweifsartigen (Proteïn-) Substanzen die Nitrile entsprechender stärkmehlartiger Substanzen (Kohlehydrate) seien. J. S. Hunt (2) hat erinnert, dafs er schon früher (3) die eiweifsartigen Substanzen als Nitrile von Kohlehydraten — das Fibrin als Nitril der Cellulose mit der Formel $C_{24}H_{17}N_3O_8 = C_{24}H_{20}O_{20} + 3NH_3 - 12HO$, das Albumin und das Caseïn als Nitrile des Dextrins und des Gummi's, den Leim als Nitril des Krümelzuckers mit der Formel $C_{24}H_{20}N_4O_8 = C_{24}H_{24}O_{24} + 4NH_3 - 16HO$ — betrachtete.

Nach A. Vogel und C. Reischauer (4) färbt sich die Haut der Finger, ebenso Federn oder Seide, violett, wenn sie zuerst mit salpeters. Kupferoxyd, dann mit Natronlauge benetzt werden. Uebergiefst man Seide mit Natronlauge (oder Barytwasser) und fügt ein Kupfersalz zu, so löst sich das Fibroïn gleichzeitig mit Kupferoxyd-

(1) Compt. rend. L, 856; J. pharm. [3] XXXVII, 480. — (2) Compt. rend. L, 1186. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 845 und 1852 in dem organischen Theile von Silliman's Elements of Chemistry. — (4) Aus N. Repert. Pharm. VIII, 529 in Chem. Centr. 1860, 301; Rép. chim. pure II, 379; J. pharm. [3] XXXVII, 393. J. Schlofsberger (Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 426) berichtigt, wie wir hier anführen wollen, seine frühere Angabe (Jahresber. f. 1858, 544) über die Unveränderlichkeit der Substanz des Badeschwamms durch Kupferoxyd-Ammoniak; er findet, wie Städeler (Jahresber. f. 1859, 600), dafs der Badeschwamm in Kupferoxyd-Ammoniak stark einschrumpft und sich langsam verändert.

hydrat auf. Ist letzteres in gröfserer Menge vorhanden, so ist die Lösung blau, bei mehr Fibroïn violett, carmoisinroth oder blutroth. Leimgebende Materien, Schwammsubstanz, Wolle, Hefe zeigen ein ähnliches Verhalten.

Eiweifskörper des Bindegewebes u. a.

Al. Rollet (1) findet, dafs reines Wasser aus sorgfältig präparirter Sehnensubstanz (von Pferden) eine geringe Menge lösliches Albumin neben viel fällbarem Albumin (Alkalialbuminat) ausziehe. Kalkwasser nimmt alsdann aus der mit Wasser erschöpften Sehnensubstanz bei 48stündiger Digestion einen stickstoffhaltigen Körper auf, welcher durch verdünnte Säuren (Salz-, Salpeter- oder Essigsäure) in Flocken ausgefällt wird, ohne dafs die überstehende Flüssigkeit eine Fällung mit Ferrocyankalium giebt, oder die Flocken sich in überschüssiger Säure lösen. Der ausgewaschene Niederschlag ist aschefrei, färbt sich mit Schwefelsäure und Zucker roth bis dunkelviolett und löst sich in concentrirter Salzsäure nach und nach mit blauer Färbung auf. Aus der Lösung in Alkalien wird derselbe durch Säuren mit allen seinen Eigenschaften wieder ausgefällt. Rollet vermuthet, dieser, in seinem Verhalten mit keinem der übrigen ganz übereinstimmende Eiweifskörper sei ein eigenthümlicher.

Rollet (2) beschreibt ferner das Verhalten einer mit gewöhnlichem phosphors. Natron oder Kali gemischten Lösung von (nach Lieberkühn (3) bereitetem) Kalialbuminat. Gegen verdünnte Säuren (Essigsäure, Milchsäure, dreibasische Phosphor-, Salz- und Salpetersäure) verhält sich eine solche Mischung im Wesentlichen wie das Kalialbuminat für sich; die genannten Säuren erzeugen eine im Ueberschufs wieder lösliche Fällung und die saure Lösung giebt mit Blut-

(1) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 308; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 401; Rép. chim. pure II, 238; Schmidt's Jahrb. d. ges. Medic. CVII, 4. — (2) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 547; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 433; Schmidt's Jahrb. d. ges. Medic. CVII, 3; Rép. chim. pure II, 307. — (3) Jahresber. f. 1852, 692.

laugensalz einen Niederschlag. Setzt man aber obigem Gemenge die Säure vorsichtig mittelst eines Glasstabs zu, so beobachtet man an eingetauchtem Lackmuspapier, daſs die Lösung sauer wird lange bevor eine Trübung eintritt, worauf erst ein Opalisiren, dann deutliche, im Ueberschuſs der Säure leicht lösliche Fällung entsteht. In der vor dem Eintreten der Fällung sauer gewordenen Lösung bewirkt Blutlaugensalz keinen Niederschlag. Die opalisirende Flüssigkeit trübt sich beim Erwärmen in verschiedenem Grade, je nach der Temperatur und dem anfänglichen Säurezusatz, niemals aber bis zur völligen Ausfällung. Die Anwesenheit der phosphors. Alkalien verhindert demnach in einer Lösung von Kalialbuminat bis zu einem gewissen Grade die Fällung des Eiweiſskörpers durch Säuren, und es existiren Lackmus röthende Lösungen von Kalialbuminat, welche durch weiteren Säurezusatz, aber nicht durch Blutlaugensalz gefällt werden. Rollet vergleicht dieses Verhalten mit dem ähnlichen der Milch (1).

Oxydationsproducte s. g. Proteïnsubstanzen.

Im Anschluſs an seine früheren (2) Versuche über die als Oxydationsproducte des Legumins auftretenden flüchtigen Säuren hat A. Froehde (3) auch Angaben über die bei der Behandlung von Leim und von Legumin mit einer Mischung von überschüssigem saurem chroms. Kali und Schwefelsäure sich bildenden Nitrile gemacht. Aus Leim erhielt er neben Blausäure Acetonitril (Cyanmethyl, zwischen 70 und 89° übergehend und an der durch Zersetzung mit Kali entstehenden Essigsäure erkannt), Propionitril (Cyanäthyl, bei 98 bis 101° destillirend und als Propionsäure erkannt) und Valeronitril (Cyanbutyl, bei 135° siedend). Als Oxydationsproducte des Legumins beobachtete Froehde auſser Valeronitril und (nur unbe-

(1) Vgl. die Angaben von Hoppe im Jahresber. f. 1859, 627. — (2) Jahresber. f. 1859, 597. — (3) J. pr. Chem. LXXIX, 308; im Ausz. Rép. chim. pure II, 377.

stimmt nachgewiesenem) Acetonitril, noch ein drittes Nitril, wahrscheinlich Propionitril.

Oxydationsproducte s. g. Proteïnsubstanzen.

F r o e h d e (1) hat im weiteren Verfolg seiner Untersuchungen über die Oxydationsproducte der Eiweifskörper und des Leims durch Chromsäure gefunden, dafs der hierbei neben Nitrilen, Blausäure und Benzoylwasserstoff auftretende, nach Zimmtöl riechende ölartige Körper an der Luft Sauerstoff aufnehme und durch Kochen mit Kali in eine Säure verwandelt werde. Die diesem aldehydartigen Körper entsprechende Säure ist nun von F r o e h d e aus den flüchtigen Oxydationsproducten des Leims, worin sie in verhältnifsmäfsig gröfserer Menge enthalten ist, abgeschieden worden. Das mit Natron übersättigte Destillat wurde zu diesem Zweck verdampft, das fast trockene Salzgemenge mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die abgeschiedenen festen Säuren abfiltrirt. Beim Behandeln dieser letzteren mit siedendem Wasser blieb eine geringe Menge (etwa $^1/_{10}$ pC. des angewendeten Leimes) einer röthlich gefärbten Säure ungelöst, deren Schmelzpunkt bei 97°, der Erstarrungspunkt bei 93 bis 94° liegt. Die erstarrte Säure bildet eine wachsartige Masse von strahliger Structur. Bei stärkerem Erhitzen sublimirt sie. Sie löst sich leicht in Aether, in Ammoniak oder Kali, zersetzt kohlens. Alkalien und besitzt einen sauren stechenden Geschmack. Die Analyse des am Licht und in der Wärme leicht veränderlichen neutralen Silbersalzes entspricht der Formel $C_{12}H_3AgO_4$; das krystallisirbare Barytsalz ist $C_{12}H_3BaO_4 + HO$, das basische Silbersalz $C_{12}H_3AgO_4 + AgO$. Die Säure selbst hat danach die Formel $C_{12}H_4O_4$. F r o e h d e nennt sie *Collinsäure*, um ihren Ursprung aus Leim anzudeuten. — Das Aldehyd der Collinsäure, welches sich unter den Oxydationsproducten des Leims und der Eiweifskörper findet, ist dickflüssig röthlichgelb, nach der Recti-

(1) J. pr. Chem. LXXX, 344; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 763; Rép. chim. pure II, 378.

Oxydationsproducte s. g. Proteïnsubstanzen. fication farblos, dem Zimmtöl ähnlich riechend; es wird an der Luft gelb unter Sauerstoffaufnahme, und verwandelt sich mit Ammoniak nach und nach in eine weiſse krystallinische Substanz. Beim Kochen mit Kali geht es bei Luftzutritt in eine Säure über, welche sich theilweise in braune, in Ammoniak lösliche Flocken zersetzt; dem mit Salzsäure zersetzten Kalisalz entzieht Aether die Collinsäure, welche beim Verdunsten als amorphe braunrothe Masse bleibt, deren Schmelzpunct etwas niedriger liegt, als der der reineren krystallisirten Säure. — Unter den auf obigem Wege von Froehde abgeschiedenen festen Säuren scheint, auſser Collinsäure und Benzoësäure, noch eine dritte von höherem Atomgewicht enthalten zu sein, welche aus heiſsem Wasser nach der Benzoësäure in irisirenden groſsen schneeflockenartig an einander gereihten Krystallen anschieſst. Froehde's Analysen dieser Säure und ihres Silbersalzes, mit zu geringen Mengen angestellt, deuten entfernt auf die Formel $C_{16}H_8O_4$; möglicherweise wäre sie dann die Muttersubstanz des von Mühlhäuser (1) durch Einwirkung von Königswasser auf Eiweiſskörper erhaltenen Substitutionsproducts $C_{16}H_6Cl_2O_4$.

Leucin. Das Conchiolin, die organische Substanz der Muschelschalen (durch längere Behandlung von Austernschalen mit verdünnter Salzsäure und Sonderung der *braunen* Membranen von den Häuten und Flocken durch Schlämmen erhalten), liefert nach Schloſsberger (2) beim 24stündigen Kochen mit Schwefelsäure (1 Vol. Säure, 5 Vol. Wasser), Behandeln mit Kalk u. s. w., als krystallisirbares Zersetzungsproduct lediglich Leucin, wonach sich dasselbe also dem elastischen Gewebe der höheren Thiere ähnlich verhält.

Leucinsäurenitril. Der von Bopp (3) als Zersetzungsproduct von Proteïnkörpern schon beobachtete, von O. Hesse (4) durch

(1) Jahresber. f. 1857, 587. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 424. — (3) Jahresber. f. 1849, 499. — (4) Jahresber. f. 1857, 538.

Destillation von Pseudoleucin erhaltene und als Leucinsäurenitril, $C_{12}H_{11}NO_2$, beschriebene Körper, kann nach O. Hesse und H. Limpricht (1) in geringer Menge auch aus dem rohen Tyrosin (durch Kochen von Horn mit Schwefelsäure gewonnen) abgeschieden werden. Man zieht das Tyrosin mit kochendem Weingeist aus, verdunstet den Auszug und krystallisirt den Rückstand mehrmals aus heifsem absolutem Alkohol um. Das Leucinsäurenitril (für welches Hesse und Limpricht die obige Formel $C_{12}H_{11}NO_2$ bestätigen) bildet seideglänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln, die zwischen 173 und 180° unverändert sublimiren, sich schwer in Aether, leicht in starkem warmem Alkohol, kaum in kaltem, mehr in heifsem Wasser lösen.

Tyrosin.

G. Städeler (2) hat die chemischen Verhältnisse des Tyrosins genauer untersucht. Bezüglich seines Vorkommens im lebenden Körper erwähnt Städeler, im Anschlufs an seine und Frerich's frühere Angaben (3), dafs es in gesunden Organen von Menschen und höheren Thieren nur selten, am häufigsten noch in der Milz und im Pancreas, stets begleitet von gröfseren Mengen Leucin, gefunden werde. Bei Krankheiten findet es sich namentlich in der Leber, und zwar um so reichlicher, je mehr die Functionen dieses Organs gestört sind, so dafs es in den Harn übergehen und in demselben ein Sediment bilden kann. Auch bei niederen Thieren ist das darin verbreitete Leucin nicht selten von Tyrosin begleitet. Am häufigsten findet man es bei den Arthropoden (im Flufskrebs, Spinnen, Raupen und Puppen), während die Schmetterlinge nur Leucin enthalten. Die Nachweisung geschieht

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVI, 201; Chem. Centr. 1861, 110. Vgl. auch die Angabe von Erlenmeyer u. Schöffer Jahresber. f. 1859, 597. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXVI, 57; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 49; J. pr. Chem. LXXXIII, 171; Rép. chim. pure III, 106. — (3) Jahresber. f. 1854, 675; f. 1855, 729; f. 1856, 702.

Tyrosin. im Wesentlichen nach dem im Jahresbericht f. 1858, 551 angegebenen Verfahren, nur dafs die mit Glaspulver zerriebenen Thiere nach dem Ausziehen mit Weingeist noch mit Wasser von 50 bis 60° behandelt und beide abgeprefste Auszüge nach der Entfernung des Weingeistes mit Bleiessig gefällt werden. Aus dem mit Schwefelwasserstoff entbleiten Filtrat schiefst beim Verdunsten das Tyrosin an, gemengt mit Leucin (1). — Ueber die Darstellung des Tyrosins aus Ochsenhorn durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure und 4 bis $4^1/_2$ Vol. Wasser) erwähnt Städeler, dafs die Zersetzung um so leichter vor sich gehe und um so weniger syrupartige Materien sich bildeten, je mehr Schwefelsäure man anwende. Bei 1 Th. Hornspänen und 1 Th. Säure erhalte man schon eine gute Ausbeute an Tyrosin, das beste Verhältnifs sei indefs 1 : 2. Man erhält die Hornspäne in einem kupfernen Kessel mit der verdünnten Säure 16 Stunden lang, unter Erneuerung des verdampfenden Wassers, im Sieden, verdünnt dann mit dem doppelten Volum Wasser und übersättigt mit dünnem Kalkbrei. Nach dem Abpressen wird der Rückstand noch einmal mit heifsem Wasser ausgezogen, das Filtrat in einem kupfernen Gefäfs bei Siedehitze auf $^2/_3$ des Volums der angewendeten verdünnten Säure verdampft und mit derselben Säure neutralisirt. Bei 12stündigem Stehen scheidet sich viel Tyrosin aus, gemengt mit Gyps und Schwefelkupfer; die verdampfte Mutterlauge liefert eine weitere Menge, neben Leucin, das man mit kaltem Wasser trennt. Das rohe Tyrosin wird mit verdünnter Natronlauge erhitzt und durch einen Spitzbeutel filtrirt. Nach nochmaliger gleicher Behandlung wird der Rückstand mit Wasser aus-

(1) Bezüglich der Angabe von Wittstein (Jahresber. f. 1854, 656) über das Vorkommen von Tyrosin im Ratanhiaextract erwähnt Städeler, dafs darin allerdings ein dem Tyrosin ähnlicher, aber kohlenstoffreicherer und stickstoffärmerer Körper vorhanden sei.

Tyrosin.

gewaschen, der in Lösung gegangene Kalk mit kohlens. Natron (bei kleinen Mengen ersetzt man zweckmäfsig das Natron durch Ammoniak, das kohlens. Natron durch kohlens. Ammoniak) entfernt, und das Filtrat, nach annähernder Neutralisation mit Schwefelsäure, mit Essigsäure übersättigt. Das sich reichlich abscheidende Tyrosin wird nach 12 Stunden abgeprefst, mit kaltem Wasser gewaschen und in concentrirtem Ammoniak gelöst, wo es sich beim Verdunsten theils in Krusten, theils in Krystallbüscheln abscheidet. Man erhält so aus dem Horn 4 pC. Tyrosin und etwa doppelt so viel Leucin. Zur Entfernung einer dem Tyrosin (und gewöhnlich auch dem Leucin) hartnäckig anhängenden schwefelhaltigen Substanz versetzt man die kalte wässerige Lösung mit etwas Bleiessig und verdampft das mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreite Filtrat, wo das Tyrosin rein krystallisirt. — Es löst sich in 150 Th. siedendem und in etwa 1900 Th. Wasser von 16°. Es ist unlöslich in Aether und nur sehr wenig löslich (in nahezu 13500 Th.) kaltem oder heifsem Weingeist. Seine Löslichkeit in Weingeist nimmt bei Anwesenheit extractartiger Stoffe zu. Die wässerige Lösung wird durch Bleiessig erst nach Ammoniakzusatz theilweise gefällt. Ebenso wird eine Tyrosinlösung durch essigs. Quecksilberoxyd erst nach vorgängigem Vermischen mit Bleiessig (beide Reagentien geben indefs beim Vermischen auch ohne Tyrosin einen Niederschlag) fast vollständig ausgefällt. Mit salpeters. Quecksilberoxyd zum Sieden erhitzt, färbt sich, wie schon R. Hoffmann angab (1), eine nicht zu verdünnte Tyrosinlösung roth und es entsteht dann ein braunrother Niederschlag; bei kalt gesättigter Lösung bleibt die Lösung auch in der Hitze farblos, oder sie wird schwach rosenroth und der Niederschlag ist dann gelb oder fleischfarben. Die von Piria (2) angegebene

(1) Jahresber. f. 1853, 587. — (2) Jahresber. f. 1852, 698.

Tyrosin. Reaction tritt nach Städeler bei nachstehendem Verfahren stets ein, wenn nicht zu viel Leucin vorhanden ist: man erwärmt das Tyrosin mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, verdünnt die Lösung mit etwas Wasser, neutralisirt mit suspendirtem kohlens. Baryt und filtrirt nach dem Aufkochen; verdünntes Eisenchlorid erzeugt dann in der, wenn nöthig verdampften, Flüssigkeit eine schöne violette Färbung. — Das Tyrosin zersetzt als schwache Säure kohlens. alkalische Erden und bildet theils amorphe, theils krystallinische, alkalisch reagirende Verbindungen. Es ist leicht löslich in Ammoniak, aber beim Verdunsten bleibt reines Tyrosin. *Tyrosin-Natron*, $C_{18}H_9Na_2NO_6$, erhält man als Lösung beim Sättigen von verdünnter Natronlauge mit Tyrosin; sie reagirt stark alkalisch und wird durch Weingeist nicht gefällt. *Tyrosin-Baryt*, $C_{18}H_9Ba_2NO_6 + 4HO$, bildet sich beim Eintragen von Tyrosin in gesättigtes Barytwasser als krystallinischer Niederschlag, der sich leichter in kaltem als in heifsem Wasser löst; die Lösung ist stark alkalisch, wird durch Weingeist gefällt und durch Kohlensäure ganz zersetzt; die feste Verbindung wird bei 130° wasserfrei und enthält bei 180° noch unverändertes Tyrosin. Beim Kochen mit kohlens. Baryt entsteht eine lösliche Barytverbindung, deren Barytgehalt für die Formel $C_{18}H_{10}BaNO_6$ spricht. Aehnlich wie Baryt verhält sich der Kalk oder kohlens. Kalk gegen Tyrosin. Aus concentrirtem salpeters. Silberoxyd wird durch eine ammoniakalische Tyrosinlösung, so lange die Flüssigkeit noch nicht nach Ammoniak riecht, eine amorphe *Silberverbindung*, $C_{18}H_9Ag_2NO_6 + 2HO$, gefällt; neutralisirt man die überstehende Lösung, wenn keine Fällung mehr eintritt, mit Salpetersäure, so fällt eine zweite krystallinische Silberverbindung, $C_{18}H_{10}AgNO_6 + HO$, heraus, welche bei 100° ihren Wassergehalt verliert; beide Silberverbindungen sind wenig löslich in Wasser, reagiren alkalisch, und sind leicht in Ammoniak und in Salpetersäure löslich. Beim Verdampfen einer

Lösung von Tyrosin in verdünnter Salzsäure oder beim Eintragen desselben in concentrirte Säure (von etwa 20 pC.) scheidet sich *salzs. Tyrosin*, $C_{18}H_{11}NO_6$, HCl, in zarten Krystallschuppen, in langen Prismen oder als schweres Krystallpulver aus; mit Wasser und langsamer auch mit starkem Weingeist zerfällt die Verbindung unter Abscheidung des Tyrosins. Ueberschüssiges Tyrosin färbt sich mit Salpetersäure nicht, selbst nicht beim Sieden; bei überschüssiger Salpetersäure färbt sich aber die Lösung unter Gasentwickelung lebhaft roth oder gelb; die farblose Lösung liefert beim freiwilligen Verdunsten eine braunrothe Masse und nur stellenweise farblose Nadeln, wohl $C_{18}H_{11}NO_6$, HO, NO_5. *Schwefels. Tyrosin*, $C_{18}H_{11}NO_6$, 2HO, S_2O_6, ist unter Zersetzung leicht in Wasser löslich und krystallisirt aus einer mit überschüssigem Tyrosin bereiteten Lösung in langen Nadeln. — *Nitrotyrosin*, $C_{18}H_{10}(NO_4)NO_6$, erhält man durch tropfenweises Vermischen von salpeters. Nitrotyrosin mit Ammoniak, so lange letzteres ohne Röthung aufgenommen wird. Auch essigs. Ammoniak scheidet dasselbe nach und nach aus. Es schmeckt schwach bitter, röthet Lackmus, ohne Indigsolution zu entfärben, ist unlöslich in Weingeist und Aether, schwerlöslich in Wasser und daraus in schwefelgelben, warzig vereinigten Nadeln krystallisirend. In Ammoniak und fixen Alkalien löst es sich mit tiefrother Farbe. Es verbindet sich mit Säuren und Basen in denselben Verhältnissen wie das Tyrosin. Das schon von Strecker (1) dargestellte *salpeters. Nitrotyrosin*, $C_{18}H_{10}(NO_4)NO_6$, HO, NO_5, bildet sich am reichlichsten bei portionenweisem Zusatz von 4 Th. Salpetersäure (von 1,2 spec. Gew.) zu einem Gemisch von 1 Th. Tyrosin und 4 Th. Wasser und 12stündiges Stehen der kalten rothen Lösung; das abgepreſste Salz krystallisirt aus der mit dem gleichen

Tyrosin.

(1) Jahresber. f. 1849, 504.

Tyrosin. Volum Salpetersäure vermischten Lösung in citrongelben Krystallbüscheln; es ist löslich in Weingeist und in (5 Th.) kaltem Wasser, unlöslich in Aether; die verdünnte Lösung setzt beim Stehen Nitrotyrosin ab. Das *salzs. Nitrotyrosin*, $C_{18}H_{10}(NO_4)NO_6$, HCl + HO, krystallisirt in citrongelben, in Wasser und Weingeist löslichen Nadeln; das *schwefels. Nitrotyrosin*, $2[C_{18}H_{10}(NO_4)NO_6]$, 2 HO, S_2O_6, bildet gelbe Nadeln und Körner. *Nitrotyrosin-Silber*, $C_{18}H_8Ag_2(NO_4)NO_6 + 2\,HO$, entsteht beim Vermischen von salpeters. Silber mit ammoniakalischem Nitrotyrosin als orangefarbener, bald roth werdender Niederschlag; die von Strecker analysirte Verbindung hält Städeler für ein Gemenge zweier (1 und 2 At. Silber enthaltender) Körper. *Nitrotyrosin-Baryt*, $C_{18}H_9Ba(NO_4)NO_6$, entsteht beim Kochen von Nitrotyrosin mit kohlens. Baryt als leichtlösliche blutrothe amorphe Masse. — *Dinitrotyrosin*, $C_{18}H_9(NO_4)_2NO_6$ bildet sich neben Oxalsäure und anderen Körpern beim Verdampfen von salpeters. Nitrotyrosin mit einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Salpetersäure von 1,3 spec. Gew., Behandeln des gelben Rückstandes mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren des unlöslichen Theils aus siedendem Wasser. Es entsteht auch bei der Einwirkung von Untersalpetersäure auf in Wasser vertheiltes Tyrosin. Es krystallisirt in goldgelben, in Wasser und Aether nur wenig, in Weingeist leicht löslichen Blättchen, welche den Speichel, die Haut, Leinwand u. s. w. dauerhaft gelb färben. Es verbindet sich nicht mit Säuren, wohl aber mit Basen. *Dinitrotyrosin-Kalk*, $C_{18}H_7Ca_2(NO_4)_2NO_6 + 6\,HO$, scheidet sich aus einer Mischung von Chlorcalcium und Dinitrotyrosin auf Ammoniakzusatz in sechsseitigen goldgelben Tafeln ab; die Verbindung ist neutral, unlöslich in Weingeist und Aether, schwerlöslich in Wasser, löslich in Essigsäure. *Dinitrotyrosin-Baryt*, $C_{18}H_7Ba_2(NO_4)_2NO_6 + 4\,HO$, in analoger Weise dargestellt, ist löslicher in Wasser und krystallisirt in rubinrothen, gut ausgebildeten dicken Prismen, mit

Tyrosin.

grünem Reflex. Auch mit Kali, Natron, Ammoniak, Magnesia, Blei und Silber hat Städeler krystallisirbare roth gefärbte Verbindungen des Dinitrotyrosins erhalten. — Den durch Einwirkung von Salpetersäure direct aus Tyrosin (nicht aus salpeters. Nitrotyrosin) entstehenden rothen Farbstoff nennt Städeler *Erythrosin*. Nach wiederholtem Verdunsten ist dasselbe ein dunkelrothbrauner, amorpher, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslicher, aber leicht in schwefelsäurehaltigem Weingeist löslicher Körper. Diese Lösung wird durch Ammoniak theilweise gefällt und das im durchfallenden Licht grünliche, im auffallenden undurchsichtig rothe Filtrat hinterläfst beim Verdunsten wieder in säurehaltigem Weingeist und in Alkalien lösliches Erythrosin. Städeler hält es hiernach für möglich, dafs letzteres identisch sei mit dem (aus dem eisenhaltigen Hämatin entstehenden) Grundfarbstoff des Blutes, dem Hämatoïdin. Er berechnet aus den Analysen von Robin (1) für das Hämatoïdin die Formel $C_{30}H_{18}N_2O_6$ und giebt dann vermuthungsweise für seine Bildung aus Tyrosin die Gleichung : $2 C_{18}H_{11}NO_6 + 2 O = C_2O_4 + C_4H_4O_4 + C_{30}H_{18}N_2O_6$. Ebenso hält es Städeler für möglich, dafs ein naher Zusammenhang bestehe zwischen dem Hämatoïdin und dem Biliphäin von Heintz (2), wenn man diesem Gallenfarbstoff die (von der Analyse nicht sehr abweichende) Formel $C_{30}H_{18}N_2O_8$ gebe. — Erwärmt man eine Lösung von Tyrosin in 4 bis 5 Th. concentrirter Schwefelsäure eine Stunde lang auf 100°, so erhält man eine rothbraune, beim Verdünnen mit Wasser sich entfärbende Flüssigkeit. Sättigt man dieselbe mit kohlens. Baryt und zersetzt nach dem Verdampfen mit Schwefelsäure, so hat man eine Lösung von *Tyrosinschwefelsäure*. Ein Theil dieser Säure ist dem schwefels. Baryt beigemengt und kann ihm durch siedendes Wasser

(1) Jahresber. f. 1855, 738. — (2) Jahresber. f. 1851, 606.

Tyrosin. entzogen werden. Die Lösung liefert beim Verdampfen zuerst krystallinische Krusten von wasserfreier Säure, HO, $C_{18}H_{10}NO_5$, S_2O_6, dann scheidet sich wasserhaltige Säure, HO, $C_{18}H_{10}NO_5$, $S_2O_6 + 4HO$, als stärkmehlartiges Pulver ab. Die krystallinische Säure ist schwerer löslich in Wasser und in Weingeist, als die amorphe, wasserhaltige; die mit concentrirter Salzsäure vermischte Lösung der letzteren setzt die krystallinische schwerlösliche Säure ab. Die Tyrosinschwefelsäure reagirt stark sauer und färbt sich mit wenig Eisenchlorid prachtvoll violett, bei starker Verdünnung rosenroth. Die in Wasser meist leicht löslichen und mit Eisenchlorid sich ebenfalls färbenden Salze sind amorph und nicht durch essigs. Blei und salpeters. Silber, wohl aber durch Bleiessig fällbar. Das Barytsalz, BaO, $C_{18}H_{10}NO_5$, $S_2O_6 + 4HO$, und das Kalksalz, CaO, $C_{18}H_{10}NO_5$, $S_2O_6 + 5HO$, reagiren alkalisch und schmecken unangenehm salzig, bitter; das Ammoniaksalz, NH_4O, $C_{18}H_{10}NO_5$, $S_2O_6 + 2HO$, verliert in der Wärme neben Wasser auch Ammoniak und reagirt dann sauer. Erhitzt man Tyrosin und Schwefelsäure in obigem Verhältnifs stärker und länger, so erhält man kein alkalisch reagirendes, sondern ein neutrales und süfsschmeckendes Barytsalz von gleicher Zusammensetzung; bei stärkerem Erhitzen mit 8 bis 12 Th. Schwefelsäure entstehen zweibasische Säuren, deren Barytsalze sich zwar noch mit Eisenchlorid färben, aber in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften von obigen abweichen. Eins dieser Barytsalze krystallisirte in Warzen, war geschmacklos, reagirte alkalisch und löste sich nur schwer in kaltem, reichlicher in heifsem Wasser; der Barytgehalt entsprach der Formel 2BaO, $C_{18}H_9NO_4$, $S_2O_6 + 6HO$. — Beim Behandeln von in Wasser aufgeschlämmtem Tyrosin mit Chlorgas, oder besser beim Zusatz von chlors. Kali zu einer salzs. Lösung des Tyrosins scheidet sich aus der anfangs weinrothen Flüssigkeit ein orangerother harzartiger Körper ab, welcher nach und nach sich in ein

schweres Oel verwandelt. Bei der Destillation geht dann neben Wasser gechlortes Aceton über, und es bleibt eine Harzmasse, welche sich bei weiterer Behandlung mit Salzsäure und chlors. Kali in Chloranil, $C_{12}Cl_4O_4$, verwandelt. Die von Schwanert (1) bei der Behandlung von Leucin mit Chlor in geringer Menge neben Valeronitril und Chlorvaleronitril erhaltenen Krystalle sind nach Städeler Nichts Anderes als Chloranil, welches einem Tyrosingehalt des Leucins seine Entstehung verdankte.

Tyrosin.

A. Froehde (2) hat die Oxydationsproducte des Tyrosins durch Chromsäure untersucht. Bei der Destillation von (leucinhaltigem) Tyrosin mit verdünnter Schwefelsäure und saurem chroms. Kali entwickelt sich neben viel Kohlensäure Blausäure und Benzoylwasserstoff, und das saure Destillat enthält Benzoësäure, Essigsäure und Ameisensäure. Da die letzteren beiden Säuren neben Blausäure auch durch Oxydation von Glycocoll entstehen, so hält es Froehde für wahrscheinlich, dafs sich das Tyrosin bei der ersten Phase der Oxydation nach der Gleichung $C_{18}H_{11}NO_6 = C_{14}H_6O_2 + C_4H_5NO_4$ in Benzoylwasserstoff und Glycocoll spalte und dafs es somit zur Hippursäure möglicherweise in einer einfachen Beziehung stehe.

Xanthin und verwandte Stoffe.

Zur Abscheidung von Xanthin und der ihm verwandten Stoffe aus thierischen Organen bedient sich G. Städeler (3) des nachstehenden Verfahrens. Die Substanzen werden zerhackt, mit Glaspulver oder grobem Quarzsand gleichmäfsig zerrieben und, nach dem Anrühren mit Weingeist zu einem dünnen Brei, erwärmt und abgeprefst. Der Rückstand wird hierauf einige Stunden lang mit Wasser von etwa 50° digerirt und die abgeprefste Flüssigkeit mit dem weingeistigen Auszug vereinigt. Von den vermischten Auszügen wird nun der Weingeist abdestillirt, das ausgeschie-

(1) Jahresber. f. 1857, 538. — (2) J. pr. Chem. LXXIX, 483; im Ausz. Rép. chim. pure II, 376. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXVI, 102; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 68; J. pr. Chem. LXXXIII, 121.

Xanthin und verwandte Stoffe.

dene Albumin durch Filtration beseitigt und das möglichst weit verdampfte Filtrat zuerst mit Bleizucker, dann mit Bleiessig und zuletzt nach mehrstündigem Stehen mit essigs. Quecksilberoxyd gefällt. Der basische Bleiniederschlag und der durch das Quecksilbersalz liefern, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, nach dem Verdampfen des Filtrats das Xanthin und Hypoxanthin; der Quecksilberniederschlag enthält die bei weitem gröfsere Menge dieser Körper, der Bleiniederschlag (aus Hundefleisch) auch etwas Inosit. $5^1/_2$ Kilogr. Hundefleisch gaben 1,364 Grm. (0,025 pC.) Xanthin und Hypoxanthin; 5 Kilogr. Lendenmuskel des Ochsen gaben 0,781 Grm. (0,0156 pC.) und 1970 Grm. Ochsenleber gaben 0,223 Grm. (0,113 pC.). Pancreas und Nieren liefern weniger als die Leber, die Milz noch weniger, und Speicheldrüsen (Parotis und Unterzungendrüse), Halslymphdrüsen und Gehirn des Ochsen am wenigsten. — Die vom Quecksilberniederschlag (aus Ochsenfleisch) abfiltrirte Flüssigkeit lieferte, nach der Ausfällung mit Schwefelwasserstoff, Verdunsten des eingeengten Filtrats auf flachen Tellern bei 40 bis 50°, Anrühren des gebildeten Krystallbreis mit kaltem Weingeist und Umkrystallisiren den Kreatingehalt (von 5 Kilogr. 3,02 Grm. Kreatin = 0,06 pC.; die Mutterlauge gab mit Chlorzink noch 0,503 Grm. der Zinkverbindung des Kreatinins).

Harnstoff.

Nach R. de Luna (1) entfärbt eine Auflösung von salpeters. Kupferoxyd-Ammoniak den Harn vollständig, unter Ausfällung der eiweifsartigen und färbenden Materien desselben. Das farblose Filtrat kann mit Vortheil zur Darstellung des Harnstoffs verwendet werden.

---

(1) Bull. soc. chim., séance du 10 Août 1860, 282.

Thierchemie. Athmen.

M. Pettenkofer (1) hat einen Respirations- und Perspirationsapparat beschrieben, den er für das physiologische Institut zu München construirt hat, und welcher darauf basirt ist, dafs ein Luftstrom von gemessener und constanter Stärke über einen Menschen geführt und die Zunahme dieses Luftstroms an Kohlensäure und Wasser bestimmt wird.

A. Schöffer (2) hat Untersuchungen über die Kohlensäure des Bluts und ihre Ausscheidung mittelst der Lunge angestellt. Aus seinen Beobachtungen mit Harn und Blut von demselben Thier (Hund) ergiebt sich, dafs die Kohlensäuremenge des sauer reagirenden Harns zwischen 2,77 und 5,82 Vol.-pC. schwankt, im Mittel also 3,79 Vol.-pC. beträgt. Ein bestimmtes Verhältnifs zwischen der auspumpbaren Kohlensäure des Bluts und der des Harns ist nicht erkennbar, wohl aber glaubt Schöffer aus den von ihm erhaltenen Zahlen schliefsen zu können, dafs der Kohlensäuregehalt des Bluts mit dem Phosphorsäuregehalt desselben zunehme, ohne dafs jedoch die Annahme Fernet's (3), als binde je 1 At. 2NaO, HO, PO_5 2 At. Kohlensäure, sich bewahrheite. Bezüglich des Gehalts an Gasen im Blut eines und desselben Thieres (Hund) findet Schöffer, dafs das arterielle Blut im Mittel auf 100 Vol. 5,5 Vol. Sauerstoff mehr und 4,6 Vol. Kohlensäure weniger enthalte, als das venöse; ein Verhältnifs, welches demjenigen fast gleich sei, welches man zwischen eingeathmetem Sauerstoff und ausgeathmeter Kohlensäure bei Fleischfressern fand. Als Beweis der Einwirkung der Lunge auf die Kohlensäureverbindungen betrachtet er die aus seinen Versuchen hervorgehende Thatsache, dafs die Menge der gebundenen Kohlensäure im venösen Blut beträchtlicher ist, als im arteriellen, so dafs im Mittel die Hälfte des Unterschiedes

(1) Aus d. Sitzungsber. d. k. Acad. d. Wissensch. zu München in J. pr. Chem. LXXXII, 40; Chem. Centr. 1861, 193; Phil. Mag. [4] XXI, 544. — (2) Wien. Acad. Ber. XLI, 589. — (3) Jahresber. f. 1858, 35, 555.

der Kohlensäure im arteriellen und venösen Blut auf die gebundene Kohlensäure fällt. Bei einer Vergleichung der Gase des Gesammtbluts und des Serums fand Schöffer in ersterem viel weniger gebundene Kohlensäure, als in letzterem; da aber in einem Gemisch von Serum (von bekanntem Gehalt an gebundener Kohlensäure) mit Blut kaum mehr gebundene Kohlensäure gefunden wurde, als im Blute selbst, so nimmt Schöffer an, dafs die Blutkörperchen (unter erniedrigtem partiarem Druck) dazu beitragen, die Kohlensäure aus dem Blute auszutreiben.

Verdauung.

Ed. Metzler (1) schliefst aus einer Anzahl von Versuchen, dafs der Leim beim Verdauen mit künstlichem Magensafte seine Gerinnungsfähigkeit verliere und mit Wahrscheinlichkeit die endosmotischen Eigenschaften ändere. Bindegewebige Substanzen lösen sich zu einer nicht gerinnbaren Flüssigkeit durch das Verdauen auf, welche die Reactionen des Leims zeigt. Elastisches Gewebe wird, mit Ausnahme des dazwischen liegenden Bindegewebes, nicht verdaut; Knorpel wird unter Zurückbleiben von Kernbildungen in eine nicht gerinnbare Flüssigkeit verwandelt.

Ueber die Gase des Verdauungsschlauches und ihre Beziehungen zum Blute hat Planer (2) Untersuchungen ausgeführt; die Resultate lassen sich nicht wohl hier aufnehmen, da mehr ins Einzelne der Versuchsumstände einzugehen wäre, als bei den diesem Berichte gesteckten Grenzen zulässig ist.

(1) Beiträge zur Lehre von der Verdauung des Leims, der leimgebenden Gewebe und des Knorpels, Inauguraldissertation, Giefsen 1860. Eine Zusammenstellung der 1859 und 1860 erschienenen Untersuchungen über Speichelsecretion und Verdauung von C. Eckhard, A. Adrian, L. Ordenstein, G. Meissner, W. Marcet, J. L. W. Thudichum und Corvisart findet sich in Schmidt's Jahrb. d. ges. Medic. CVIII, 6, 283. — (2) Wien. Acad. Ber. XLII, 307.

Ueber Zuckerbildung in der Leber.

G. Harley (1) hat, mit Rücksicht auf die Angaben von Pavy (2) (wonach der in der Leber aufgefundene Zucker erst nach dem Tode gebildet werde), eine Reihe von Versuchen an Hunden angestellt, aus deren Ergebnissen er schliefst : 1) der Zucker ist ein normaler Bestandtheil des Bluts der allgemeinen Circulation; 2) das Pfortaderblut eines Thieres enthält bei gemischter Nahrung Zucker, beim Fasten oder bei Fleischnahrung ist es frei davon; 3) die Leber von Hunden enthält bei animalischer wie bei vegetabilischer Diät Zucker und unter günstigen Umständen selbst nach dreitägigem Fasten; 4) der bei gemischter Nahrung in dem Körper eines Thieres gefundene Zucker stammt theils direct von der Nahrung ab, theils wird er in der Leber gebildet; 5) die Leber von Thieren, welche auf Fleischnahrung beschränkt sind, besitzt die Fähigkeit, Glycogen zu bilden, welches seinerseits in der Leber zum Theil in Zucker (möglicherweise auch in andere Substanzen) umgewandelt wird; 6) da sich unmittelbar nach dem Tode in der Leber Zucker findet, so ist derselbe als normaler Bestandtheil und nicht als erst nach dem Tode gebildet zu betrachten.

F. W. Pavy (3) theilt dagegen als Resultat weiterer Versuche mit, dafs das der rechten Seite des Herzens durch Catheterisirung während des Lebens dem völlig ruhigen Thiere entzogene Blut nur eine Spur von Zucker (nicht mehr als das Blut der Pfortader) enthalte, während dasselbe Blut nach dem Tode reich daran sei. Das Blut des nach plötzlicher Tödtung ausgeschnittenen Herzens sei eben so zuckerfrei, als während des Lebens. Durch unbedeutende Ursachen werde aber das Auftreten beträchtlicher Mengen von Zucker in der Circulation bedingt, sofern eine Störung des Athmungsprocesses eine stark diabetische Beschaffenheit des Harns schon in einer Stunde hervorrufe. Das in

(1) Lond. R. Soc. Proc. X, 289; Rép. chim. pure II, 435. — (2) Jahresber. f. 1859, 625. — (3) Lond. R. Soc. Proc. X, 528.

Ueber Zuckerbildung in der Leber.

der Leber enthaltene und durch Fermente sehr leicht in Zucker übergehende Hepatin widerstehe unter normalen Bedingungen während des Lebens dieser Umwandlung, trotz seiner Berührung mit Fermenten; nach dem Tode aber, sowie bei abnormer Circulation oder verändertem Zustand des Nervensystems, finde Zuckerbildung statt. Bei kaltblütigen Thieren, Fröschen und Austern, sei es sehr leicht nachzuweisen, dafs die Leber während des Lebens oder unmittelbar nach dem Tode zuckerfrei ist. Durch Versuche an Kaninchen kommt Pavy zu demselben Resultat wie bei Hunden (1), dafs zucker- und stärkmehlhaltige Nahrungsmittel durch die Leber in Hepatin verwandelt werden, und er hält es demgemäfs für sehr unwahrscheinlich, dafs sich Zucker in der Leber in Hepatin umwandle, um in demselben Organ wieder als Zucker aufzutreten. Im Gegensatz zum Zucker diffundire das Hepatin unter gewöhnlichem Druck durch keine thierische Membran. Aus einer Mischung von Zucker und Hepatin gehe in einem endosmotischen Apparate nur der Zucker durch eine Blase, was das Zurückbleiben des Hepatins in den Leberzellen bei normaler Circulation erkläre.

Luca (2) schliefst aus einigen Versuchen mit der Leber eines mit Atrophie des Pancreas behafteten Individuums, dafs durch diese Krankheit die Glycogen-bildende Function der Leber nicht merklich gestört war.

Galle.

J. Neukomm (3) hat sich, veranlafst durch die widersprechenden Angaben über das Verhalten der Gallensäuren in der Blutbahn, damit beschäftigt, die Versuche von W. Kühne (4) (nach welchen die Gallensäuren aus dem Blut unverändert in den Harn übergehen) zu wieder-

(1) Jahresber. f. 1859, 626. — (2) Compt. rend. LI, 217; Instit. 1860, 258. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXVI, 30; Arch. f. Physiol. von Reichert und Dubois-Reymond 1860, 364; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIII, 180; Chem. Centr. 1861, 60; Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CVIII, 145; Rép. chim. pure III, 102. — (4) Virchow's Arch. XIV, 310.

Galle.

holen und das Verfahren von Hoppe (1) zur Nachweisung der Gallensäuren mit dem bisher üblichen, der Fällung durch Bleisalz, zu vergleichen. Er findet bei Feststellung der Grenzen der Pettenkofer'schen Probe, dafs 3 CC. Gallensäurelösung (Cholsäure als Ammoniaksalz und Glycocholsäure als Natronsalz) portionenweise mit $^2/_3$ Vol. concentrirter Schwefelsäure und dann mit einem Tropfen einer 10procentigen Zuckerlösung vermischt die Reaction am Schönsten bei 70 bis 75° zeigen, und zwar ist die Färbung bei $^4/_{10}$ pC. Cholsäure schön purpurviolett, bei $^1/_{10}$ pC. purpurroth mit einem Stich ins Violette, bei $^1/_{25}$ pC. nur noch schwach weinroth und bei $^1/_{100}$ pC. schwach gelb. Mit Glycocholsäure ist die Farbenreaction im Wesentlichen dieselbe, nur merkbar schwächer. Das raschere oder langsamere Mischen mit Schwefelsäure und die dabei unvermeidlichen Temperaturschwankungen sind von grofsem Einflufs, so dafs eine quantitative colorimetrische Bestimmung der Gallensäuren auf diesem Wege nicht möglich ist. Empfindlicher wird die Reaction, wenn man einen Tropfen der zu prüfenden Gallensäurenlösung in einer Porcellanschale mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure (4 Th. Wasser und 1 Th. concentrirte Säure) und einer Spur Zuckerlösung vermischt und in gelinder Wärme verdampft. Mit $^6/_{100}$ Milligrm. Gallensäure erhält man so noch eine prachtvoll purpurviolette Färbung. Normaler Harn von Menschen und Hunden zeigt gewöhnlich mit Schwefelsäure eine weinrothe bis violette Färbung, ohne dafs man deshalb auf die Anwesenheit von Gallensäuren schliefsen darf. Erst wenn der Harn $^1/_2$ pC. derselben enthält, tritt mit Schwefelsäure und Zucker die Reaction unzweideutig auf.

(1) Virchow's Arch. XIII, 101. Nach diesem Verfahren wird der mit Kalkmilch aufgekochte und filtrirte Harn mit überschüssiger Salzsäure einige Zeit gekocht und die auf Zusatz von Wasser sich bildende (die Choloïdinsäure enthaltende) Fällung zur Pettenkofer'schen Reaction benutzt.

Galle. Das Verfahren von Hoppe giebt, nach Neukomm's Versuchen, auch bei Anwendung nicht unbedeutender Mengen von Gallensäuren nur zweifelhafte Resultate; dagegen ist die bisher übliche Methode, in nachstehender Weise ausgeführt, von überraschender Schärfe. Man fällt die Gallensäuren mit Bleiessig, verdampft den ausgewaschenen Bleiniederschlag mit kohlens. Natron zur Trockne und zieht das gallens. Natron mit absolutem Alkohol aus. Nach dem Verdampfen des Weingeistes verwendet man die wässerige Lösung des Salzes zur oben beschriebenen Probe in einer Porcellanschale. 0,005 Grm. Cholsäure in 1 Liter Wasser gelöst läfst sich so noch mit Sicherheit erkennen; in derselben Menge Flüssigkeit giebt 0,01 Grm. Glycocholsäure nur eine schwache, bei 0,02 aber intensive purpurrothe Färbung. Zur Nachweisung der Gallensäuren im Harn auf diesem Wege müssen vor der Fällung mit Bleiessig die unorganischen Salze möglichst entfernt werden. Man verdampft deshalb den Harn zum dicken Syrup, behandelt den letzteren mit gewöhnlichem Weingeist, verdampft die Lösung von Neuem und zieht nun den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Nach der Entfernung des Alkohols löst man die rückständige salzarme Masse in wenig Wasser, fällt mit Bleiessig und sammelt den Niederschlag nach 12stündigem Stehen. Zur Entfernung anderer, dem Bleiniederschlag beigemengter Substanzen zieht man das gallens. Blei mit siedendem Weingeist aus und verwandelt dasselbe dann in die Natronverbindung. Enthält die letztere, wie es bisweilen eintritt, noch eine kleine Menge eines harzartigen Körpers, der durch seine Färbung mit Schwefelsäure die Gallenreaction verdeckt, so fällt man die wässerige Lösung des Natronsalzes nochmals mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag mit kohlens. Natron. Es gelingt so, $^1/_{1000}$ pC. Glycocholsäure im Harn nachzuweisen (1). In icterischem Harn, so wie

(1) Aufser Eiweifs und anderen Körpern giebt, nach Neukomm,

in dem Harn von Hunden, welchen 0,8 bis 2 Grm. glycochols. Natron durch die Crural- oder Jugularvene injicirt worden war, wurde auf diesem Wege von Neukomm die Anwesenheit von Gallensäuren unzweifelhaft nachgewiesen, jedoch schliefst er aus seinen Versuchen (bei welchen eine verhältnifsmäfsig nur geringe Menge der injicirten Gallensubstanz im Harn aufgefunden war), dafs die ins Blut getretenen Gallensäuren nur spurweise in den Harn übergehen, was die Ansicht von Kühne widerlege, dafs die Natronverbindungen der Gallensäuren, in die Venen injicirt, durch die Nieren den Körper verlassen.

Cholesterin.

Verdampft man nach H. Schiff(1) eine kleine Menge Cholesterin mit einem Tropfen Salpetersäure in gelinder Wärme, so bleibt ein gelber Fleck, welcher, noch warm mit einem Tropfen Ammoniak übergossen, roth wird. Mit Kali oder Natron tritt die Färbung ebenfalls, aber weniger rein auf. Die durch Ammoniak erzeugte rothe Farbe wird durch nachherigen Zusatz eines fixen Alkalis nicht wesentlich verändert, wodurch sich diese Reaction von der ähnlichen auf Harnsäure unterscheidet. Verdampft man etwas Cholesterin mit einer Mischung von 2 bis 3 Vol. concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure und 1 Vol. mäfsig verdünnter Eisenchloridlösung in gelinder Wärme, so färbt sich der Rückstand zuerst rothviolett und bei etwas höherer Temperatur blauviolett, bei noch stärkerem Erhitzen wird er mifsfarbig. Weder Gallenfarbstoff noch andere Gallenbestandtheile zeigen diese Reaction, welche mit Cholesterin auch bei Anwendung von Gold- und Platinchlorid oder von zweifach-chroms. Kali und Salzsäure eintritt.

besonders auch die Ricinölsäure mit Schwefelsäure und Zucker eine schöne purpurviolette Färbung. — (1) Ann. Ch. Pharm. CXV, 318; J. pr. Chem. LXXXII, 384; Chem. Centr. 1860, 1006; Rép. chim. pure III, 208.

Milch.

E. Reichardt (1) beobachtete, wie früher schon Braconnot und C. G. Lehmann (2), dafs bei blauer Kuhmilch die blaue Farbe erst allmälig auf dem bereits entstandenen Rahm, zuerst in einzelnen Pünctchen und dann von diesen aus sich verbreitend bilde. Die blauen Puncte zeigten sich unter dem Mikroscop als Anhäufungen von Pilzfäden (*Byssus coerulea* Lam.?), welche bei 300-maliger Vergröfserung farblos, bei schwächerer deutlich blau erschienen. Durch Salpetersäure, Chlor oder warme verdünnte Kalilauge verschwindet die blaue Farbe.

P. Stefanelli (3) hat eine Anzahl von Analysen der Esels- und Schafsmilch (zu verschiedenen Tageszeiten gemolken) ausgeführt und findet, ähnlich wie Boedeker für Kuhmilch und Wicke für Ziegenmilch, dafs auch in der Esels- und Schafsmilch eine Vermehrung der Butter und des Caseïns vom Morgen zum Abend stattfinde, während bei kaum bemerkaren Veränderungen in der Menge der Salze das Verhältnifs des Zuckers Morgens am gröfsten und Abends am geringsten sei. In der Schafsmilch nehme das Wasser vom Morgen zum Abend regelmäfsig ab und in der Eselsmilch erreiche es sein Maximum um Mittag.

Schweifs.

J. Bizio (4) beobachtete in dem am Scrotum abgeschiedenen Schweifs eines Kranken einen Gehalt von Indig. Er überzeugte sich, dafs die die Leinwand blaufärbende Substanz dieses Schweifses weder phosphors. Eisen noch Eisencyanür enthielt. Sie war unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, unveränderlich durch verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure und Alkalien, aber zerstörbar durch Chlor, Salpetersäure und übermangans. Kali. Mit concentrirtem Kali befeuchtet verschwanden die blauen Flecke und erschienen wieder beim Eintauchen in verdünnte Salz-

(1) Arch. Pharm. [2] CIII, 25. — (2) Gmelin's Handb. d. Chem. VIII, 252. — (3) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 28; aus Il Tempo I, 36 u. Enciclop. contemporan. v. Lano IV, 97. — (4) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 33; Chem. Centr. 1860, 416; Rép. chim. pure II, 274.

säure; ebenso entfärbte sich die blaue Leinwand in Berührung mit alkoholischer Natronlauge und Traubenzucker in einem verschlossenen Gefäfs; die der Luft dargebotene Flüssigkeit setzte dann kleine schwarze Punkte ab, welche beim Zerreiben blaue Streifen gaben und sich in einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe lösten. Dieses Verhalten stimmt mit den Eigenschaften des Indigs überein.

Harn.

H. Huppert (1) berichtet über eine gröfsere Zahl physiologischer und chemischer Untersuchungen des Harns, welche in den letzten Jahren ausgeführt wurden.

A. H. Hassal (2) macht auf das häufige Vorkommen von krystallinischem, an seiner characteristischen Form unter dem Mikroscop leicht erkennbaren phosphors. Kalk, so wie auf seine pathologische Bedeutung aufmerksam.

A. Lücke (3) empfiehlt zur Nachweisung kleiner Mengen von Hippursäure im Harn, den zu prüfenden Verdampfungsrückstand mit starker Salpetersäure in der Siedhitze zu behandeln und nach dem Verdampfen zu erhitzen, wo sich der characteristische Geruch des Nitrobenzols entwickele, selbst wenn nur Spuren von Hippursäure (oder Benzoësäure) vorhanden sind. Er findet, dafs im normalen menschlichen Harn, auch bei gemischter Nahrung, die Hippursäure öfters ganz fehle und nur bei vorzugsweiser Pflanzenkost auftrete. Im Harn von Kaninchen, Meerschweinen und Hunden, so wie im Ochsenblut ist dieselbe nicht nachweisbar; die Excremente von *Bombyx pudibunda* enthalten weder Harnsäure noch Hippursäure; wohl aber wurde letztere von Lücke in einer Hydrocelenflüssigkeit gefunden. Durch den Genufs der Beeren von *Vaccinium vitis Idaea* (Preifselbeeren) und von *Rubus*

(1) Schmidt's Jahrb. d. ges. Medic. CIX, 3 u. 145. — (2) Lond. R. Soc. Proc. X, 281; Rép. chim. pure II, 435. — (3) Aus dem Arch. f. patholog. Anat. XIX, 196 in Chem. Centr. 1860, 600; J. pharm. [3] XXXVIII, 399.

Harn. *chamaemorus* (Multebeeren) wird die Hippursäurebildung sehr gesteigert (1).

Nach A. Carter (2) enthält der Harn und auch das Blut, übereinstimmend mit E. Schunck's Ansicht (3), eine Indig bildende Substanz (Schunck's Indican). Er nimmt an, Heller's Uroxanthin sei Indican, das Uroglaucin sei blauer Indig und das Urrhodin sei Indigroth. Zur Erkennung der Indig-bildenden Substanz empfiehlt er, den Harn rasch mit $^1/_3$ Vol. Schwefelsäure zu mischen, wo sich derselbe je nach der Menge des vorhandenen Indicans lila bis indigblau färbe. Zur Nachweisung des Farbstoffs im Blut fällt er das Serum vollkommen mit essigs. Bleioxyd aus, erhitzt das Filtrat zum Sieden, um den Rest des Albumins zu coaguliren, und vermischt dann die klare und erkaltete Flüssigkeit mit einem geringen Ueberschufs von Ammoniak. Der sich hierbei erzeugende abfiltrirte Niederschlag nehme, noch feucht mit Schwefelsäure behandelt, die Farbe des Indigroths an. Nach dem Sättigen mit Ammoniak werde die Farbe durch Aether aufgenommen.

Ueber die Anwesenheit von Zucker im Harn des Fuchses hat Vintschgau (4) Mittheilung gemacht. Der von ihm untersuchte Harn war, in Folge suspendirter Fetttröpfchen, trübe, sauer reagirend, von 1,063 bis 1,069 spec. Gew., enthielt Albumin und viel Harnstoff (auf letzterem Umstand beruht nach Vintschgau das hohe spec. Gew. dieses Harns); nach den von Brücke (5) angegebenen Methoden fand Vintschgau in diesem Harn eine kleine

(1) Aus dem Aetherauszug frischer Preifselbeeren und Multebeeren erhielt Lücke eine geringe Menge einer stickstofffreien, bei 80° schmelzbaren, bei 100° sublimirbaren Säure von der Form der Benzoësäure. Mit Salpetersäure behandelt lieferte dieselbe aber kein Nitrobenzol. — (2) Aus dem Edinb. Med. Journ., Aug. 1859 in Rép. chim. pure II, 239. — (3) Jahresber. f. 1857, 564. — (4) Wien. Acad. Ber. XLII, 523; im Ausz. Rép. chim. pure III, 159. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1858, 570 und in diesem Jahresbericht bei analytischer Chemie.

Menge Zucker, und er fand für denselben auch, was Brücke für Menschenharn angegeben, dafs der durch basisch-essigs. Bleioxyd hervorgebrachte Niederschlag Spuren von Zucker enthält.

Fäces. W. Marcet (1) theilt das Verfahren mit, nach welchem er den von ihm *Excretin* genannten Körper aus menschlichen Fäces darstellt (2). Dieselben werden mit siedendem Alkohol erschöpft, bis sie ihre teigartige Beschaffenheit verloren haben, der klare alkoholische Auszug nach 12stündigem Stehen mit etwas Kalkmilch und dem gleichen Volum Wasser vermischt, der gebildete Niederschlag nach einigen Stunden abfiltrirt und nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen wiederholt mit ätherhaltigem Alkohol behandelt. Beim freiwilligen Verdunsten des Auszugs an einem kühlen Ort krystallisirt das Excretin nach einigen Tagen. Es wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Alhohol unter Zusatz von Thierkohle (welche mit Aether nachzuwaschen ist) gereinigt. So erhalten bildet das Excretin farblose, seideglänzende, nadelförmige Krystalle, welche netzartig verschlungen oder in Büscheln vereinigt die Gefäfswände bedecken; unter dem Mikroscop erscheinen sie als vierseitige nadelförmige Prismen. Das Excretin ist unlöslich in Wasser; in kochendem Wasser verwandelt es sich in eine gelbe harzartige Masse. Es ist kaum in kaltem, leicht in heifsem Alkohol, noch leichter in Aether löslich. Es scheint die Farbe des rothen oder blauen Lackmuspapieres nicht zu verändern. Es schmilzt zwischen 92 und 96°, entwickelt dabei einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und erstarrt wieder zu einer harzartigen Masse. Durch ätzende Alkalien oder durch verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure wird es in der Siedehitze nicht verändert; von kochender Salpetersäure wird es unter Ent-

(1) Ann. ch. phys. [3] LIX, 91; J. pharm. [3] XXXVIII, 128; Chem. Centr. 1860, 586. — (2) Die früheren Angaben vgl. Jahresber. f. 1854, 713 und f. 1857, 565.

Fäces. wickelung rother Dämpfe zersetzt. Aus des Analyse des Excretins berechnet Marcet die (schon früher gegebene) Formel $C_{78}H_{78}SO_2$. Von dem ihm ähnlichen Cholesterin unterscheidet es sich durch seine Krystallform, seinen niedrigeren Schmelzpunkt und seinen Schwefelgehalt. Das Excretin zersetzt sich nicht durch Fäulnifs, sofern es von Marcet auch aus mit gefaultem Urin gemengten Fäcalmassen nach obigem Verfahren dargestellt wurde; es ist darin in freiem, unverbundenem Zustande enthalten. Aus Blut, Milz, Leber, Muskelgewebe, Galle und Harn liefs es sich nicht darstellen; im Blut und in der Milz wurde dagegen (in der Milz in verhältnifsmäfsig grofser Menge) Cholesterin gefunden. Die Excremente des Tigers, des Leoparden, des Hundes (auch bei Brodfütterung), des Krokodils, der Boa, des Pferdes, des Schafes, des wilden Schweins, des Elephanten, des Affen und des Huhns enthalten kein Excretin; die Excremente des Krokodils dagegen viel Cholesterin, die von fleischfressenden Thieren Buttersäure, welche letztere in den menschlichen Fäces fehlt. Marcet vermuthet, das Excretin sei ein Product der Darmsecretion und eine Form, in welcher Schwefel ohne weitere Oxydation aus dem Körper abgeschieden werde.

Knorpelgewebe. Bezüglich der Angabe von Friedleben (1) (wonach mit Salzsäure behandeltes Knorpelgewebe beim Kochen mit Wasser in Glutin übergehe und deshalb die angenommene Verschiedenheit beider aufzugeben sei) hebt M. Wilkens (2) hervor, dafs, sofern nach H. Müller und Anderen der „ächte Knochen“ nicht aus Knorpel, sondern einer eigenthümlichen Bindesubstanz, der „osteogenen Substanz“ entstehe, die Voraussetzung, es verwandele sich Chondrin in Glutin, eine irrige sei. Nach seinen eigenen

(1) Jahresber. f. 1859, 622. — (2) Zeitschr. f. wissensch. Zoologie von Siebold u. Kölliker X, 467.

Knorpelgewebe.

Versuchen zeige Chondrinlösung, in der von Friedleben angegebenen Weise bereitet, mit Essigsäure, Alaun, schwefels. Eisenoxyd allerdings nicht die gewöhnliche Reaction; wohl aber werde sie durch Bleizucker getrübt und durch Bleiessig stark gefällt; auch trete mit Galläpfelaufgufs keine Fällung ein. Das Chondrin scheine schon durch seinen (nach 4 Analysen im Mittel 0,518 pC. betragenden) Schwefelgehalt den Proteïnkörpern näher zu stehen, was auch dadurch an Wahrscheinlichkeit gewinne, dafs erweichte Enchondrome (pathologische Zustände des Knorpels) die Eigenschaften von Uebergangsformen des Eiweifses in Chondrin oder umgekehrt zeigen. — C. Trommer (1) findet, wie Friedleben, dafs mit verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure behandelter wahrer Knorpel die Glutinreaction zeige; entziehe man dem Knorpel alle Säure durch Ammoniak, so gebe jetzt die Lösung desselben die Reaction des Chondrins, während die Lösung auch ganz säurefreien Knochenknorpels sich wie Glutin verhalte. Die Substanz, welche nach dem Kochen der Knochen die Reactionen des Chondrins gebe, könne demnach nicht blofs aufgelöstes Bindegewebe sein. Trommer giebt an, dafs eine Lösung von Chondrin mit Essigsäure, Citronsäure und Oxalsäure, eben so mit Alaun, Kupfervitriol und Eisenchlorid Niederschläge gebe, welche sich im Ueberschufs lösen; die durch Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Salzsäure entstehende Fällung sei dagegen im Ueberschufs unlöslich. Eine Lösung von Knochenknorpel zeige keine dieser Reactionen, werde aber sogleich von Gerbsäure gefällt.

Knochen.

A. Friedleben (2) hat Untersuchungen über die Zusammensetzung (Mineralbestandtheile, Kohlensäure und Fett) normaler und rhachitischer Knochen der ersten Kind-

(1) Aus Virchow's Arch. XIX, 554 in Schmidt's Jahrb. d. ges. Medic. CIX, 283. — (2) Aus d. Jahrb. f. Kinderheilk. III, 61 u. 147 in Schmidt's Jahrb. d. ges. Medic. CVIII, 273.

heit angestellt, bezüglich deren Resultate wir auf die Abhandlung verweisen.

Schuppen des Gürtelthiers.

W. Wicke (1) hat eine Analyse der Asche der Schuppen des Gürtelthieres (*Dasypus sexcinctus*) ausgeführt. Nach H. Meyer (2) zeigt der Bau der Haut des Gürtelthieres das Eigenthümliche, dafs in einen Theil der Lederhaut Knochenplättchen eingesenkt sind, welche, theilweise zu einem festen Panzer verbunden, dem Thier eine schützende Hülle gewähren, theilweise zu gegen einander beweglichen Gürteln angeordnet, Beweglichkeit neben dem Schutze gestatten. Die Anordnung dieser Knochenplättchen entspricht einer Umwandlung der Epidermis zu regelmäfsig angeordneten Hornschuppen. Die von Wicke untersuchten, den Schwanzgürteln entnommenen Knochenplättchen (von denen jedes einzelne etwa 0,15 Grm. wog) lieferten unter Beibehaltung der Form 57 pC. weifser Asche. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser geben sie Leim. Die (dem Versuch nach fluorfreie) Asche dieser Knochenplättchen und die der Schwanzwirbelknochen ergab nachstehende Zusammensetzung für 100 Th. :

	Knochenplättchen	Schwanzwirbelknochen
Phosphors. Kalk . . .	85,326	87,561
" Magnesia . .	1,187	2,181
Kohlens. Kalk	11,749	10,359
Schwefels. Kalk	0,376	—
Kieselsäure	0,288	—
Eisenoxyd	0,648	0,288
Chlorkalium	0,562	—
	100,136	100,389

Austernschalen.

T. L. Phipson (3) hat die Schale der Auster (*Cardium edule*) auf ihre Zusammensetzung untersucht. Er findet in 100 Th. : Wasser 1,10, org. Mat. 4,44; kohlens. Kalk 92,93, phosphors. Kalk 0,12, schwefels. Kalk 0,34, Magnesia 0,13, Eisenoxyd 0,41, Kieselerde 0,53, Alkalien Spuren.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 251; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 366; Rép. chim. pure II, 348. — (2) Müller's Archiv 1848, 226. — (3) Rep. Brit. Assoc. f. 1859, Proc. 77.

Echinococcenhüllen u. -Flüssigkeit.

A. Lücke (1) hat Untersuchungen über die Hüllen der Echinococcen und die darin enthaltene Flüssigkeit angestellt. Die Mutterblasen der Echinococcen bestehen aus derben, sehr elastischen, structurlosen Häuten, die bei den jüngeren Hüllen milchweifs und undurchsichtig, bei den älteren oder abgestorbenen gallertartig und völlig durchsichtig sind. Die Zusammensetzung der sorgfältig getrennten jungen und älteren, mit Wasser und Alkohol ausgewaschenen Häute ist nach Lücke's Analysen in 100 Th. der aschenfrei berechneten Substanz :

	C	H	N	O
Junge Häute	44,07	6,70	4,48	44,75
Aeltere Häute	45,34	6,54	5,16	42,96

Der Aschengehalt der jüngeren Häute betrug 15,8 pC., der der älteren nur 0,287 pC. Die durchsichtigen Häute zeigen im Polarisationsapparate keine Drehung; sie sind unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, lösen sich aber im Papin'schen Topf bei 150° zu einer klaren Flüssigkeit (die älteren Häute erst auf Zusatz von Essigsäure). Die Lösung wird durch Alkohol, Bleiessig und salpeters. Quecksilberoxyd, aber nicht durch Chlorwasser, Gerbsäure, Blutlaugensalz, Sublimat und salpeters. Silber gefällt. Beim Kochen der Häute mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich gährungsfähiger, rechtsdrehender Zucker. Denselben Zucker fand Lücke in mehreren Fällen in der Echinococcenflüssigkeit; in einem Falle, in welchem Blasen und Flüssigkeit massenhaft durch die Lungen entleert worden waren, fehlte derselbe. Einmal fand sich eine in der Form dem Leucin ähnliche, in absolutem Alkohol lösliche stickstoffhaltige Substanz. Bernsteinsäure wurde nicht aufgefunden.

(1) Aus d. Arch. f. path. Anat. XIX, 189 in Schmidt's Jahrb. d. ges. Medic. CIX, 284; Chem. Centr. 1860, 646; J. pharm. [3] XXXVIII, 393.

Eiter.

In einigen seltenen Fällen zeigt der Eiter die Eigenschaft, das Verbandleinen blau zu färben. Fordos (1) giebt an, die von ihm *Pyocyanin* genannte färbende Substanz auf nachstehendem Wege krystallisirt erhalten zu haben. Man digerirt das Verbandleinen einige Stunden mit Wasser, welches mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt ist, und schüttelt dann die blaugrünliche Lösung mit Chloroform, welches aufser dem Farbstoff Fette und gelb gefärbte Substanzen aufnimmt. Der Verdunstungsrückstand der filtrirten Chloroformlösung wird mit Wasser behandelt und die so erhaltene, vom Fett abfiltrirte Lösung nochmals mit Chloroform geschüttelt. Der beim Verdunsten des letzteren bleibende Rückstand wird dann mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure übergossen und die roth gewordene trockene Verbindung nochmals mit Chloroform behandelt. Der ungelöst bleibende Theil (salzs. Pyocyanin) liefert beim Zusammenreiben mit kohlens. Baryt und Chloroform eine Lösung, welche bei freiwilliger Verdunstung krystallisirtes Pyocyanin hinterläfst. Dasselbe bildet mikroscopische blaue prismatische Krystalle. Es löst sich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform; die wässerige Lösung wird durch Chlor entfärbt, durch Säuren geröthet und durch Alkalien wieder gebläut. Eine noch Eiter enthaltende Lösung des Pyocyanins verliert in einer verschlossenen Flasche in 24 Stunden oder beim Erhitzen mit einigen Tropfen einer Lösung von Schwefelnatrium die Farbe, beim Schütteln mit Luft wird sie wieder blau. Das in Chloroform unlösliche rothe salzs. Pyocyanin krystallisirt in vierseitigen Prismen; die essigs. Verbindung verliert die Säure schon beim Trocknen. — Chalvet (2) ist der

(1) Compt. rend. LI, 215; Instit. 1860, 257; J. pharm. [3] XXXVIII, 165; Rép. chim. appliquée II, 285; Chem. Centr. 1860, 772; Schmidt's Jahrb. d. ges. Medic. CIX, 285. Delore's Prioritätsreclamation Compt. rend. LI, 296; Fordos' Erwiederung daselbst 362. — (2) J. pharm. [3] XXXVIII, 377; Schmidt's Jahrb. d. ges. Medic. CX, 6.

Ansicht, dafs die unter gewissen Bedingungen auf den Verbandstücken sehr rasch sich bildende blaue Substanz eine ursprünglich grüne mikroscopische Alge, eine Palmella-Art, sei. — Ueber den blauen Farbstoff des Eiters hat auch C. Güntner (1) Beobachtungen mitgetheilt.

Leuchtende Substanz an Seefischen.

T. L. Phipson (2) stellte einige Versuche mit der von einem Rochen abgenommenen leuchtenden Substanz an, um einen etwaigen Phosphorgehalt derselben nachzuweisen. Die grauweifse Substanz erschien im Dunkeln ölartig, klebte an den Fingern und leuchtete unter Wasser wie an der Luft. Nach 24 Stunden hörte unter destillirtem Wasser das Leuchten auf und die schwarzbraun gewordene Substanz roch nach faulem Käse. Mit kochender Salpetersäure behandelt erzeugte sich keine (durch Magnesiasalz oder molybdäns. Ammoniak) nachweisbare Phosphorsäure. Unter dem Mikroscop erschien die leuchtende Masse structurlos; sie enthielt aber viele kleine runde Körner, Sporen von Pilzen. Phipson glaubt, das Leuchten sei einer noch unbekannten, gegen Sauerstoff dem Phosphor sich ähnlich verhaltenden organischen Verbindung zuzuschreiben.

Canthariden.

Ferrer (3) überzeugte sich durch Untersuchung der Füfse, der Köpfe und Fühler, der Flügeldecken und Flügel, der Brust und des Körpers der Canthariden, dafs das Cantharidin in allen Theilen des Insects vorhanden ist, jedoch in den Weichtheilen in gröfserer Menge. Ebenso fand er das Cantharidin in verschiedenen Mylabris-Arten (in 20 Grm. Mylabris pustulata 0,066 Grm., in anderen Arten weniger).

(1) Aus der Oesterr. Zeitschr. f. pract. Heilkunde VI, 47 in Schmidt's Jahrb. d. ges. Medic. CX, 7. — (2) Compt. rend. LI, 541; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 757; J. pr. Chem. LXXXI, 395. — (3) Aus d. Journ. de méd. de Bruxelles 1859, 500 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 267.

Analytische Chemie.

Analyse durch Spectral-Beobachtungen.

Kirchhoff und Bunsen (1) haben ihre Untersuchungen über chemische Analyse durch Spectral-Beobachtungen jetzt vollständiger veröffentlicht.

Wie schon im vorhergehenden Jahresberichte, S. 643, angegeben wurde, gründet sich diese Art der Analyse auf die Eigenschaft mancher Substanzen, namentlich von Metallen, in eine Flamme gebracht in dem Spectrum derselben gewisse helle Linien hervortreten zu lassen (2). Diese Li-

(1) Pogg. Ann. CX, 161; J. pr. Chem. LXXX, 449; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 484; Phil. Mag. [4] XX, 89; Chem. Soc. Qu. J. XIII, 270; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 349 (an den vorstehenden Orten mit Abbildungen der Spectren); Chem. Centr. 1860, 657; aus Böttger's polytechn. Notizbl. 1860, Nr. 21 in Dingl. pol. J. CLVIII, 213; N. Arch. ph. nat. IX, 69; Rép. chim. pure II, 437; Sill. Am. J. [2] XXX, 415. — (2) Bunsen und Kirchhoff's Untersuchungen haben Anlafs dazu gegeben, dafs eine Reihe früherer Publicationen, welche die Linien in den Spectren künstlichen Lichtes verschiedener Art betreffen, wieder in Erinnerung gebracht wurden. So ist eine Reihe von Aufsätzen H. F. Talbot's, aus Brewster's Journ. of Science V, (1826), aus Phil. Mag. [3] III (1833), IV (1834) u. IX (1836), in Chem. News III, 261 ff. wieder abgedruckt worden, so ein Aufsatz von W. A. Miller, aus Phil. Mag. [3] XXVII (1845), in Chem. News III, 303 (ohne die Abbildungen der Spectren). Miller's Aufsatz behandelt das Auftreten gewisser Linien im Spectrum bei dem Durchgang des Lichtes

nien zeigen sich um so deutlicher, je höher die Temperatur und je geringer die eigene Leuchtkraft der Flamme ist. Vorzugsweise geeignet zu Versuchen über solche Linien ist die Flamme der von Bunsen angegebenen Gaslampe.

Analyse durch Spectral-Beobachtungen.

Der zu der Beobachtung der Spectrallinien dienende Apparat hatte folgende Einrichtung: Ein innen geschwärzter, auf Füfsen ruhender Kasten mit trapezförmigem Boden trägt in zwei sich unter einem Winkel von etwa 58° geneigt gegenüberstehenden Wänden zwei kleine Fernröhre A und B, welche auf ein mit Schwefelkohlenstoff gefülltes Hohlprisma, dessen brechender Winkel = 60°, gerichtet sind. Das Prisma ist um eine verticale Axe drehbar, welche durch den Boden des Kastens hindurchgeht und unterhalb desselben einen Spiegel trägt, gegen welchen ein kleines Fernrohr C gerichtet ist, durch das man das Spiegelbild einer in geringer Entfernung aufgestellten horizontalen Scale beobachtet. Von den zwei dem Prisma zu gerichteten Fernröhren trägt das eine A an der Stelle der Ocularlinsen eine Platte mit verticalem Spalt; vor diesem Spalt steht die Flamme so, dafs ihr Saum von der verlängerten Axe des Fernrohres getroffen wird, und etwas unterhalb dieser Axe wird in den Flammensaum eine in dem Oehr eines sehr feinen Platindrahtes befindliche kleine Menge einer Verbindung des zu untersuchenden Metalls gebracht. Durch Drehung des Prisma's kann man das ganze Spectrum der Flamme vor dem mit einem Verticalfaden versehenen Beobachtungs-Fernrohr B vorbeiführen und jede Stelle des Spectrums mit diesem Faden coïncidiren lassen; jeder

durch gefärbte Dämpfe und Gase, und bei Anwendung des Lichtes gewisser gefärbter Flammen. Ueber die Anwendung der Beobachtungen von Spectren, die durch in gasverdünntem Raume hervorgebrachtes electrisches Licht hervorgebracht werden, zur Beurtheilung der chemischen Natur des in jenem Raume enthaltenen Gases vgl. Plücker im Jahresber. f. 1858, 28.

Analyse durch Spectral-Beobachtungen.

Stelle des Spectrums entspricht eine an der Scale durch das Fernrohr C zu machende Beobachtung.

Kirchhoff und Bunsen geben eine Darstellung der Spectren, welche die Flamme einer Bunsen'schen Gaslampe hervorbringt, wenn die möglichst reinen Chlorverbindungen von Kalium, Natrium, Lithium, Strontium, Calcium und Baryum in ihr verflüchtigt werden. Sie fanden durch Einbringen anderer Verbindungen dieser Metalle in verschiedene Flammen und Untersuchung der hervorgebrachten Spectren, dafs die Verschiedenheit der Verbindungen, in welchen die genannten Metalle angewendet werden, die Mannichfaltigkeit der chemischen Processe in den verschiedenen Flammen und der grofse Temperaturunterschied in den letzteren keinen Einflufs auf die Lage der den einzelnen Metallen entsprechenden Spectrallinien ausübt; verschieden ist nur die Deutlichkeit der letzteren, und zwar giebt einerseits dieselbe Metallverbindung ein um so intensiveres Spectrum, je höher die Temperatur der Flamme ist, in welcher sie sich verflüchtigt, und liefert andererseits von den verschiedenen Verbindungen desselben Metalls in der nämlichen Flamme diejenige die gröfsere Lichtstärke, welcher eine gröfsere Flüchtigkeit zukommt. Versuche, wo electrische Funken zwischen Stückchen eines der genannten Metalle in einer zugeschmolzenen Glasröhre übersprangen und das durch sie hervorgebrachte Spectrum mit dem einer Flamme, in welcher sich die Chlorverbindung desselben Metalls verflüchtigte, verglichen wurde, ergaben, dafs in dem glänzenden Spectrum des Funkens die hellen Linien des Flammenspectrums unverrückt vorhanden waren.

Bezüglich der Beschreibung der die einzelnen Metalle characterisirenden Spectral-Erscheinungen können wir, unter Verweisung auf die durch Abbildungen unterstützten genaueren Angaben der Abhandlung, hier nur das Wesentlichste hervorheben. Kirchhoff und Bunsen machen darauf aufmerksam, dafs unter verschiedenen Bedingungen

Analyse durch Spectral-Beobachtungen.

die Erscheinungen wesentlich andere sein können (z. B. Linien, die in einem weniger reinen Spectrum als einfache auftreten, in einem reineren in mehrere zerfallen, oder bei vermehrter Lichtstärke neue Linien auftreten und die Verhältnisse der Helligkeiten der schon vorher sichtbaren andere werden können). Sie empfehlen (und die von ihnen gegebenen Beschreibungen und Abbildungen beziehen sich auf diese Umstände), den Spalt so weit sein zu lassen, dafs von den dunkeln Linien des Sonnenspectrums nur die deutlichsten wahrnehmbar sind, die Vergröfserung des Beobachtungs-Fernrohrs nur eine etwa 4malige und die Lichtstärke eine mäfsige sein zu lassen. — Unter allen Spectral-Reactionen ist die des *Natriums* am empfindlichsten; die Anwesenheit desselben in der Flamme läfst eine helle gelbe Linie, an der Stelle der Fraunhofer'schen Linie *D* im Sonnenspectrum auftreten, welche bereits von Fraunhofer wahrgenommen war und bezüglich deren Swan (1) darauf aufmerksam gemacht hatte, durch eine wie kleine Menge Chlornatrium sie noch hervorgebracht wird. Kirchhoff und Bunsen schätzen — nach Versuchen, wo das Abbrennen äufserst kleiner Mengen chlors. Natrons mit Milchzucker die Luft eines Zimmers hinreichend natriumhaltig machte, um bei der Spectral-Beobachtung einer nicht leuchtenden Gasflamme das Auftreten dieser characteristischen Linie hervorzubringen — dafs $^1/_{3000000}$ Milligrm. des Natronsalzes auf diese Art deutlichst erkannt werden kann; sie fanden, dieser Empfindlichkeit der Reaction und der grofsen Verbreitung des Chlornatriums entsprechend, dafs die Luft fast stets, der Luft während einiger Zeit ausgesetzte Körper, aus ihr abgesetzter Staub u. s. w. diese Reaction deutlich zeigt, und dafs es sehr schwierig ist, dieselbe ganz zum Verschwinden zu bringen. An der Sauerstoff-, Chlor-, Jod- und Bromverbindung des Na-

(1) Vgl. Zamminer's Jahresber. für Physik f. 1857, 124. Swan hat an seine Beobachtungen erinnert Phil. Mag. [4] XX, 173.

Analyse durch Spectral-Beobachtungen.

triums, dem schwefels. und kohlens. Salz zeigt sich die Reaction am Deutlichsten; allein selbst bei den kiesels., bors., phosphors. und anderen feuerbeständigen Salzen fehlt sie nicht. — *Lithium* in der Flamme ist, mit fast gleicher Bestimmtheit und Empfindlichkeit, characterisirt durch eine schwache gelbe (1) und durch eine glänzende rothe Linie im Spectrum; auf ähnliche Weise, wie eben angegeben wurde, schätzen Kirchhoff und Bunsen, dafs so weniger als $^{9}/_{1000000}$ eines Milligrm. kohlens. Lithion mit gröfster Schärfe erkennbar ist. Die Sauerstoff-, Chlor-, Jod- und Brom-Verbindung des Lithiums ist zur Erkenntnifs desselben am geeignetsten; doch zeigt sich die Reaction fast eben so gut bei dem kohlens., schwefels. und selbst dem phosphors. Salz. Viele lithionhaltige Mineralien lassen, ohne Weiteres in die Flamme gebracht, die characteristische glänzende rothe Linie im Spectrum (bei geringem Gehalt an Lithium rasch vorübergehend) erkennen; nur wo in natürlich vorkommenden Silicaten der Lithiongehalt verschwindend klein ist, bedarf es einer besonderen vorgängigen Behandlung. Man digerirt und verdampft zu diesem Ende eine kleine Menge der zu prüfenden Substanz mit Flufssäure oder Fluorammonium, dampft etwas Schwefelsäure über den Rückstand ab, zieht die trockene Masse mit wasserfreiem Alkohol aus und den Abdampfrückstand dieser Lösung noch einmal mit Alkohol, läfst die so erhaltene Flüssigkeit auf einer möglichst flachen Glasschale verdunsten und bringt von dem rückständig bleibenden Anflug eine kleine Menge ($^{1}/_{10}$ Milligrm. genügt gewöhnlich) an einem Platindraht in die Flamme; andere Verbindungen, als kiesels., werden zur Nachweisung des Lithiums nur durch Abdampfen mit Schwefelsäure oder in anderer Weise zu schwefels. Salzen umgewandelt und dann ebenso behandelt. Auf diese Weise wurde das Lithium als eines

(1) Diese schwache gelbe Linie im Lithium-Spectrum konnte W. Crookes (Phil. Mag. [4] XXI, 79) nicht wahrnehmen.

der verbreitetsten Elemente nachgewiesen; im Meerwasser, in der Asche von Seetang, im Orthoklas und Quarz aus dem Granit des Odenwaldes, in verschiedenen Quellwassern, in mehrerlei Pflanzenaschen, auch in der Asche von Milch und von Blut wurde es gefunden. Ein Gemenge von flüchtigen Natron- und Lithionsalzen läfst die Reactionen beider Alkalimetalle neben einander erkennen. — Weniger empfindlich als die des Natriums und des Lithiums ist die des *Kaliums;* die flüchtigen Verbindungen des letzteren geben in der Flamme ein sehr ausgedehntes Spectrum mit einer characteristischen Linie im äufsersten Ende des Roth und einer anderen im entgegengesetzten Ende des Spectrums weit im Violett. In der für die vorhergehenden Metalle angegebenen Weise liefs sich noch etwa $^{1}/_{1000}$ Milligrm. chlors. Kali sichtbar machen. Die Reaction wird durch Kalihydrat und alle Kalisalze mit flüchtigen Säuren hervorgebracht, durch Kalisilicate und ähnliche feuerbeständige Salze dagegen nur bei grofsem Kaligehalt; bei geringerem genügt Zusammenschmelzen der Probe mit etwas kohlens. Natron zur Hervorbringung der Kaliumreaction, welche durch die Anwesenheit von Natriumsalzen (auch von Lithiumsalzen) nicht beeinträchtigt wird. Zur Nachweisung verschwindend kleiner Mengen Kali braucht man nur die Silicate mit einem grofsen Ueberschufs von Fluorammonium auf einem Platindeckel schwach zu glühen und den Rückstand am Platindraht in die Flamme zu bringen. — Die Spectren der alkalischen Erden sind weniger einfach als die der Alkalien. Das Spectrum des *Strontiums* ist characterisirt durch die Abwesenheit grüner Streifen und durch das Auftreten sechs rother, einer orangefarbenen und einer blauen Linie. Kirchhoff und Bunsen schätzen die noch durch Spectral-Beobachtung nachweisbare Menge Chlorstrontium zu $^{6}/_{100000}$ Milligrm. Die Haloïdsalze des Strontiums geben die Reaction am Deutlichsten, das Oxydhydrat und das kohlens. Salz, und noch mehr das schwefels. Salz, viel schwächer; die Ver-

Analyse durch Spectral-Beobachtungen.

Analyse durch Spectral-Beobachtungen.

bindungen mit feuerbeständigen Salzen am schwächsten oder gar nicht. Man bringt daher die Probe erst für sich und dann nach vorgängigem Befeuchten mit Salzsäure (bei Voraussetzung von schwefels. Strontian nach kurzem Erhitzen in der Reductionsflamme zur Bildung von Schwefelstrontium) in die Flamme. Zur Erkennung des Strontiums in Verbindungen mit feuerbeständigen Säuren schmilzt man die zu prüfende Substanz mit kohlens. Natron (dies kann in einer conischen Spirale von Platindraht vorgenommen werden) und zieht die Masse mit Wasser aus, wo das ungelöst Bleibende das etwa vorhandene Strontium als kohlens. Salz enthält und zur Prüfung in der Flamme verwendet wird. Die Reactionen des Strontiums und die der drei Alkalimetalle sind zusammen erkennbar. — Das für flüchtige *Calcium*-Verbindungen characteristische Spectrum zeigt eine intensive Linie in Grün und eine ebenfalls sehr intensive Linie in Orange. Die Reaction ist für Chlorcalcium etwa eben so empfindlich, wie für Chlorstrontium angegeben wurde. Die Haloïdsalze des Calciums geben auch wieder die Reaction am Deutlichsten; das schwefels. und das kohlens. Salz zeigen sie erst oder am Deutlichsten, wenn sie einen Theil ihrer Säure in der Flamme verloren haben. Verbindungen des Calciums mit feuerbeständigen Säuren geben die Reaction nicht; zur Nachweisung des Calciums genügt, wenn die Verbindungen durch Salzsäure angegriffen werden, Behandlung mit der letzteren in der Flamme, andernfalls Glühen weniger Milligr. der fein gepulverten zu prüfenden Substanz mit einem großen Ueberschuß von Fluorammonium bis zur Verflüchtigung des letzteren, Befeuchten des Rückstands mit 1 o. 2 Tropfen Schwefelsäure und Verjagen des Ueberschusses der letzteren, und Prüfen des aus schwefels. Salzen bestehenden Rückstandes in der Flamme (die für Kalium, Natrium und Lithium characteristischen Linien erscheinen bei Anwesenheit dieser Metalle alsbald, die für Strontium und Calcium characteristischen

Analyse durch Spectral-Beobachtungen.

erst etwas später, bei sehr geringen Mengen dieser Metalle erst nach vorgängigem Erhitzen der Probe in der Reductionsflamme und Befeuchten mit Salzsäure). Kirchhoff und Bunsen erörtern an Beispielen, wie die bis hierher betrachteten Metalle der Alkalien und alkalischer Erden neben einander erkannt werden können; sie fanden Spuren von Strontium u. a. im Meerwasser, in verschiedenen Soolwassern, in vielen neptunischen Kalksteinen, in letzteren auch vielfach Lithium. — Das durch *Baryum* in der Flamme hervorgebrachte Spectrum ist das verwickeltste unter den hier beschriebenen; es zeigt mehrere grüne Linien, darunter zwei von besonderer Intensität. Durch die Spectral-Reaction wird noch etwas weniger als $^1/_{1000}$ Milligrm. chlors. Baryt angezeigt. Die Haloïdsalze des Baryums, Barythydrat, kohlens. und schwefels. Baryt zeigen die Reaction am ausgezeichnetsten und unmittelbar beim Erhitzen in der Flamme. Barytverbindungen mit feuerbeständigen Säuren, namentlich Silicate, behandelt man in der für die Nachweisung von Strontium angegebenen Weise. Ist in dem Gemenge kohlens. Salze der Kalk gegen Baryt und Strontian allzu vorherrschend, so läfst sich durch Umwandlung zu salpeters. Salzen und Ausziehen mit Alkohol der Kalk entfernen; Baryum und Strontium lassen sich gewöhnlich neben einander erkennen, aber durch Umwandlung des Salzgemenges zu Chlormetallen und Behandlung derselben mit Alkohol läfst sich auch das Strontium als Chlorstrontium für sich in Lösung bringen.

Kirchhoff und Bunsen heben noch hervor, wie die Spectral-Analyse Mittel an die Hand giebt, bisher unbekannt gebliebene Elemente zu erkennen. Sie haben namentlich durch Spectral-Beobachtungen gefunden, dafs es ein die drei bis jetzt bekannten Alkalimetalle begleitendes Element giebt, welches durch eine schwächere und eine starke blaue Linie im Spectrum characterisirt ist (1). — Sie weisen

(1) Vgl. S. 117 f. Weiteres über dieses als Cäsium benannte und noch ein neues, als Rubidium benanntes Alkalimetall im folgenden Jahresbericht.

Analyse durch Spectral-Beobachtungen.

weiter darauf hin, dafs Spectral-Untersuchungen auch über das Vorkommen gewisser Elemente an weit entfernten Orten, z. B. in der Atmosphäre der Sonne oder der helleren Fixsterne, Aufschlufs geben können; doch ist hierfür der Einflufs zu berücksichtigen, welchen das von den Kernen dieser Weltkörper ausgestrahlte Licht ausübt. Kirchhoff ist nämlich durch theoretische Betrachtungen geleitet zu dem Schlufs gekommen (1), dafs das Spectrum eines glühenden Gases umgekehrt wird, d. h. die hellen Linien zu dunkeln werden, wenn hinter das glühende Gas eine Lichtquelle von hinreichender Intensität gebracht wird, die an sich ein continuirliches Spectrum giebt (2). Den schon von Kirchhoff mitgetheilten Versuchen, welche zur Unterstützung jener Schlufsfolgerung dienen (dafs z. B. die helle rothe Linie in dem Spectrum einer Gasflamme, in welcher Chlorlithium verdampft, zu einer schwarzen wird, wenn man volles Sonnenlicht durch die Flamme gehen läfst; oder dafs die für Natrium characteristische helle gelbe Linie in dem Spectrum einer Flamme von wässerigem chlornatriumhaltigem Alkohol als dunkle Linie auftritt, wenn man die Strahlen von Drummond'schem Licht durch die Flamme gehen läfst), haben Kirchhoff und Bunsen jetzt noch neue hinzugefügt (dafs z. B. in dem linienfreien Spectrum eines electrisch glühenden Platindrahts an der Stelle der für Natrium characteristischen Linie eine dunkle Linie auftritt, sobald man zwischen den Draht und den Spalt des Apparates eine Flamme von chlornatriumhaltigem wässerigem Weingeist oder selbst nur den

(1) Pogg. Ann. CIX, 275; Ann. ch. phys. [3] LXII, 160. — (2) Ueber eine hierauf bezügliche frühere Beobachtung Foucault's, an welche erinnert wurde (Jahresber. f. 1859, 643), vgl. Kirchhoff's Bemerkungen in Ann. ch. phys. [3] LXII, 189; daselbst auch eine Mittheilung von W. Thomson an Kirchhoff, betreffend des Ersteren Vermuthung, es möge sich auf die chemische Natur der Sonne und der Fixsterne durch Vergleichung der von diesen Gestirnen hervorgebrachten Spectren mit Flammenspectren schliefsen lassen.

Analyse durch Spectral-Beobachtungen.

Dampf von siedendem Natriumamalgam bringt; auch die Umkehrung der helleren Linien der Spectren von Kalium, Strontium, Calcium und Baryum gelang bei Anwendung von Sonnenlicht und von Mischungen der chlors. Salze dieser Metalle mit Milchzucker, welche abgebrannt wurden). Wenn hiernach die weitere Schlufsfolgerung erlaubt ist, dafs das Sonnenspectrum mit seinen dunklen Linien (1) Nichts Anderes ist als die Umkehrung des Spectrums, welches die Atmosphäre der Sonne für sich zeigen würde, so erfordert die chemische Analyse der Sonnenatmosphäre nur die Aufsuchung derjenigen Stoffe, die, in eine Flamme gebracht, helle Linien hervortreten lassen, welche mit den dunkelen Linien des Sonnenspectrums coïncidiren. Es beruht hierauf, was im vorhergehenden Jahresbericht S. 643 über den Gehalt der Sonnenatmosphäre an Natrium und an Kalium und über das Fehlen von Lithium in derselben angeführt wurde. Kirchhoff (2) hat in einer vorläufigen Mittheilung noch weiter angegeben, dafs alle dem Eisen eigenthümlichen hellen Linien dunkelen Linien des Sonnenspectrums entsprechen, und dafs eine gleiche Coïncidenz auch für die dem Magnesium, dem Chrom und dem Nickel eigenthümlichen Spectrallinien vorhanden ist, so dafs auch diese Substanzen als in der Sonnenatmosphäre nachge-

(1) Eine vollständigere Darstellung dieser Linien, als bisher vorlag, vgl. in Brewster u. Gladstone's Abhandlung über die Linien im Sonnenspectrum (Phil. Trans. 1860, 149; Anzeige Lond. R. Soc. Proc. X, 339), wo auch die Coïncidenz gewisser heller Linien in den von künstlichen Lichtquellen hervorgebrachten Spectren mit dunkelen im Sonnenspectrum hervorgehoben wird. Eine noch vollständigere und naturgetreuere Darstellung dieser Linien ist von Kirchhoff zu erwarten. — (2) J. pr. Chem. LXXX, 483; Phil. Mag. [4] XXI, 185; Sill. Am. J. [2] XXXI, 108; Chem. News III, 115; N. Arch. ph. nat. XI, 73; Kirchhoff erörtert hier noch das von ihm neuerdings unter Benutzung eines sehr vollkommenen Apparates angewendete Verfahren, die den einzelnen Metallen eigenthümlichen Spectral-Reactionen an dem Spectrum zu untersuchen, welches ein zwischen Stücken der einzelnen Metalle übergehender Inductionsfunkenstrom giebt.

wiesen zu betrachten sind; Silber, Kupfer, Zink, Blei, Aluminium, Kobalt und Antimon scheinen aber in derselben zu fehlen, sofern den glänzenden Linien in den Spectren dieser Metalle keine oder wenigstens keine deutlichen dunkeln Linien im Sonnenspectrum entsprechen.

Analyse durch Flammenfärbung.

G. Merz (1) hat Untersuchungen über Analyse durch die Flammenfärbung veröffentlicht, zu welchen ihm die im vorhergehenden Jahresberichte (2) besprochenen Versuche Bunsen's die Veranlassung gaben. Er benutzt aufser der Flamme eines Bunsen'schen Leuchtgasbrenners auch noch eine farblose Wasserstoffflamme; um die Flamme hindurch zu betrachten aufser blauem Glas auch violettes, rothes und grünes. Er bespricht aufser solchen Körpern, deren Flammenfärbung bereits untersucht war, als neu hinzugekommene flammenfärbende Substanzen Salpetersäure, Chromsäure, Molybdänsäure und Schwefelsäure. Er erörtert das Wesen der Flammenfärbungen, die Zulässigkeit und Vortheilhaftigkeit dieser Reactionen im Allgemeinen. Bezüglich der von einer flammenfärbenden Substanz in der Flamme des Bunsen'schen Brenners hervorgebrachten Reaction unterscheidet er (am Aeufsersten der Flamme auftretende) Saumfarben (nur den flüchtigsten Substanzen eigen), Mantelfarben und (auf die grofse Hälfte der ganzen Flamme sich erstreckende) Flammenfarben; die Wasserstoffflamme, deren kalter Kern durch gewisse Substanzen gefärbt werden kann, liefert noch Kernfarben. — *Salpetersäure* und *salpetrige Säure* (noch $^1/_{40}$ Milligrm.) geben eine bronzegrüne, sehr weit abstehende Saumfarbe, in der Regel mit orangefarbenem Rande (Cyan und Ammoniak zeigen gleichfalls, aber schwächer, bronzegrüne Saumfarbe); die Probe wird in einem Oehr von dünnem Platindraht als

(1) J. pr. Chem. LXXX, 487; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XXXI, 105; Chem. News III, 146; Rép. chim. pure III, 184. — (2) Jahresber. f. 1859, 644 ff. Vgl. auch Cartmell's Untersuchungen im Jahresber. f. 1858, 601.

Analyse durch Flammenfärbung.

Tropfen aufgenommen, an der Flamme eingetrocknet, in verdünnte Salzsäure oder in eine Lösung von zweifach-schwefels. Kali getaucht, je nachdem auf salpetrige oder auf Salpetersäure zu prüfen ist, und an die Flamme gehalten. *Phosphorsäure* giebt eine näherliegende graugelb-grüne Saumfarbe, sowie eine schön grüne Kernfarbe; zur Hervorbringung der Saumfarbe wird die trockene Probe ($^1/_{8000}$ Milligrm. Phosphorsäure zeigt schon die Reaction) in Schwefelsäure eingetaucht und an den Mantel der Flamme gehalten; die grüne Kernfarbe ist weniger empfindlich, aber unentbehrlich zur Erkennung der Phosphorsäure neben grofsen Mengen von Borsäure, und wird hervorgebracht, indem man eine Probe so lange abwechselnd mit Kieselflufssäurelösung befeuchtet und bis zum Glühen in die Wasserstoffflamme hält, bis die Farbe deutlich erscheint. *Schwefelsäure* bringt, unter Reduction zu schwefliger Säure, eine schön blaue Kernfarbe hervor; zur Nachweisung freier Schwefelsäure (Empfindlichkeit : $^1/_{4000}$ Milligrm.) hat man das Oehr des Platindrahts nur an den Saum der Flamme zu bringen, während es mitten in die Flamme gehalten werden mufs, wenn die Schwefelsäure (dann: $^1/_{1000}$ Milligrm.) in Form eines Salzes gegeben ist. *Borsäure* (Empfindlichkeit: $^1/_{1400}$ Milligrm.) giebt eine schön grüne Mantelfarbe, welche intensiv genug ist, um diese Säure neben grofsen Mengen von Phosphorsäure erkennen zu lassen; bors. Salze werden durch Schwefelsäure zersetzt. *Chromsäure* (Empfindlichkeit: $^1/_{1000}$ Milligrm.) giebt eine dunkelbraunrothe Saumfarbe, an die sich eine rosenrothe Mantelfarbe schliefst; die trockene Probe wird mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und an den Saum gehalten, welches letztere besonders schnell geschehen mufs, wenn durch die Schwefelsäure aus der Substanz ein (die Chromsäure mit fortreifsendes) Gas entwickelt wird (Chromoxyd ist nicht färbend; es wird durch Befeuchten mit einer Lösung von unterchlorigs. Natron und Erhitzen bis zur Trockne in Chromsäure übergeführt). *Molybdänsäure* giebt eine barytähnliche gelb-

Volumetrische Analyse.

Fr. Mohr (1) bespricht die Grundsätze, welche bei Aufsuchung neuer volumetrischer Methoden im Auge zu behalten seien.

Eine von Mohr (2) gestellte Aufgabe : „analytische Gewichtsbestimmungen *ohne Anwendung von Gewichten,* mit Maſsflüssigkeiten von unbekanntem Titer, der auch nicht untersucht und festgestellt werden darf, auszuführen", ist von Ph. Pauli, von Hiller und von E. Dietrich (3) gelöst worden. Die Lösung ist allgemein die : Man wäge gleiche Mengen der reinen Titersubstanz und der unreinen ab und messe sie volumetrisch mit derselben Flüssigkeit, so stellen die CC. für die reine Substanz 100 pC. vor und die andere Zahl proportional weniger. Die reine Titersubstanz kann hierbei auch durch eine andere von ähnlicher chemischer Wirkung (reines Manganhyperoxyd durch zweifach-chroms. Kali oder Jod, kohlens. Natron durch kohlens. Kalk) ersetzt werden. Man hat dann nur die (bekannte) quantitative Verschiedenheit der Wirkung beider Titersubstanzen auf die Maſsflüssigkeit durch Rechnung auszugleichen.

Zur Darstellung einer längere Zeit (1/2 Jahr) haltbaren Stärkelösung für volumetrische Analysen empfiehlt Mohr (4), die Stärke mit Wasser zu einem sehr dünnen Kleister zu kochen und in der durch Absetzenlassen und Filtriren geklärten Lösung Kochsalz bis zur Sättigung aufzulösen; die klare Flüssigkeit wird in mehrere Gläser vertheilt und an einem kühlen Ort aufbewahrt. Zerreibt man Stärke mit etwas Wasser und einer concentrirten Chlorzinklösung, so bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur Kleister, welcher durch allmäliges Zumischen von

(1) Dingl. pol. J. CLV, 28. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXVI, 128; J. pr. Chem. LXXXI, 488; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 672. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXVII, 386; Chem. News III, 360. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXV, 211; Dingl. pol. J. CLVII, 345; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 976. Vgl. S. 499 f. dieses Berichtes.

Volumetrische Analyse.

Wasser eine trübe, auch durch Filtriren nicht zu klärende Stärkelösung liefert, die gegen Jodlösung wie gekochter und filtrirter Kleister sich verhält und in vielen Fällen, bei chlorimetrischen Analysen z. B., benutzt werden kann; fällt man das Zink mit kohlens. Natron aus, so erhält man durch Filtriren eine klare und ohne Anwendung von Wärme bereitete Stärkelösung von sehr starker Reaction mit Jodlösung. Das Chlorzink scheint die Hüllen der Stärkekörnchen zu lösen, wodurch dann der Inhalt in Wasser löslich wird.

E. Mulder (1) beschreibt in ausführlicher Weise den von ihm zur volumetrischen Analyse mittelst Zinnchlorür in einer Atmosphäre von Kohlensäure angewendeten Apparat (2), sowie das Verfahren selbst, durch welches er Kupfer, Indig und andere Körper volumetrisch bestimmt. — Zur Kupferbestimmung bringt man am zweckmäfsigsten die verdünnte salzsaure, das Kupfer als Chlorid enthaltende Auflösung nebst etwa 2 CC. einer wässerigen Auflösung von Indigcarmin in einen Kolben, und läfst nun in der Kohlensäure-Atmosphäre aus einer Bürette die mit einer salzs. Auflösung von reinem Kupfer titrirte Zinnchlorürlösung zufliefsen, bis die anfangs grüne, dann blaue Farbe der Flüssigkeit hellgelb geworden ist. Nach der Gleichung $2 CuCl + SnCl = Cu_2Cl + SnCl_2$ entspricht 1 At. Zinn 2 At. Kupfer. Die Anwesenheit anderer Metalle, mit Ausnahme des Eisens, Antimons und Arsens, beeinträchtigt die Genauigkeit nicht. Einen Eisengehalt entfernt Mulder durch Fällung des Kupfers mittelst Zink, Wiederauflösen des ausgewaschenen zinkfreien Kupfers in Königswasser und Verdampfen der Lösung unter Zusatz von Salzsäure, oder durch Ausfällung des Eisenoxyds mit Ammoniak. — Die von Mulder empfohlene Bestimmungsmethode des Indigblau's im Indig beruht ebenfalls auf der

(1) Scheik. Onderz. III deel, 1. stuk, 37. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 587.

Volumetrische Analyse. schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch eintretenden Entfärbung einer stark sauren Auflösung von Indigblau durch Zinnchlorür. Das Verfahren ist wie bei der Kupferbestimmung. Die Zinnchlorürlösung wird mit reinem, bei 210 bis 230° getrocknetem und in 16 Th. concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von Glaspulver gelöstem Indigblau titrirt. Die Indiglösung wird so weit mit Wasser verdünnt, dafs sie im Liter etwa 1 Grm. des Farbstoffs enthält. Ist in dem zu untersuchenden Indig Eisen vorhanden, so ist dasselbe vorher durch Behandlung mit Salzsäure unter Zusatz von Glaspulver zu entfernen. Die Farbe der Indiglösung geht beim Zusatz des Zinnchlorürs aus Blau in Grün, dann in Gelb über. Um den durch einen Sauerstoffgehalt der Auflösung bedingten Fehler in Rechnung bringen zu können, ermittelt Mulder die Menge von Zinnchlorür, welche nothwendig ist, um die zur Auflösung verwendete und mit etwas Indigcarmin versetzte Quantität von Säure und Wasser zu entfärben. Der Titer des Zinnchlorürs zur Indiganalyse kann auch in der Art festgestellt werden, dafs man die Indiglösung mit einem Uebermafs von Zinnchlorür vermischt und den Ueberschufs des letzteren durch Einfliefsenlassen von Kupferchlorid bis zum Auftreten der grünen Farbe ermittelt. Ein anderes von Mulder zur Bestimmung des Indigs angedeutetes Verfahren beruht darauf, dafs eine Auflösung von Indig in Schwefelsäure, mit Wasser und Salzsäure verdünnt und in einer Atmosphäre von Kohlensäure mit Zink in Berührung, sich entfärbt; von dieser Lösung wird bei Luftabschlufs eine bestimmte Menge in eine graduirte, mit Luft oder Sauerstoff gefüllte Röhre gebracht und das absorbirte Sauerstoffvolum nach einigen Stunden abgelesen; aus dem Vergleich der Sauerstoffmenge, welche das gleiche Volum einer Lösung von reinem Indigblau von bekanntem Gehalt aufnimmt, ergiebt sich der Werth des Indigs. — Bezüglich des von Mohr (1) an-

(1) Jahresber. f. 1859, 685.

gegebenen Verfahrens zur Bestimmung des Eisens mittelst Zinnchlorür erwähnt Mulder, daſs zur Ermittelung der Reactionsgrenze statt des Schwefelcyankaliums auch Indigcarmin angewendet werden könne und daſs eine salzs. Lösung von Zinnchlorür bessere Dienste leiste, als eine wässerige. Titrire man in einer Atmosphäre von Kohlensäure, so stehe die Methode an Genauigkeit der mittelst übermangans. Kali nicht nach. — Mulder hebt ferner noch hervor, daſs auch das Zinn als Chlorür mittelst Kupferchlorid und Indigcarmin bestimmt werden könne, und wie von seiner Vorrichtung, bei Luftabschluſs zu titriren, in vielen anderen von ihm angedeuteten Fällen mit Vortheil Gebrauch zu machen sei.

Kohlensäure.

Scheibler (1) beschreibt einen vervollkommneten Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure aus dem Volum.

C. D. Braun (2) beschreibt einen Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure, welcher auf demselben Princip beruht, wie der von Fresenius und Will, aber so leicht ist, daſs er auf empfindlichen Wagen genau gewogen werden kann.

M. Pettenkofer (3) hat ein Verfahren zur Bestimmung der freien Kohlensäure im Trinkwasser beschrieben. 100 CC. des Brunnenwassers werden in einem Kolben mit 3 CC. einer neutralen nahezu gesättigten Chlorcalciumlösung, 2 CC. einer gesättigten Salmiaklösung, sodann mit 45 CC. Kalkwasser von bekanntem Gehalt versetzt und nach dem Umschütteln 12 Stunden der Ruhe überlassen. Von der (150 CC. betragenden) klaren Flüssigkeit titrirt man 50 CC. mittelst Normaloxalsäure (1 CC. = 0,001 Grm.

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 721 (nebst Zeichnung). — (2) Dingl. pol. J. CLV, 301. — (3) J. pr. Chem. LXXXII, 32; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 116; Chem. Centr. 1861, 113.

Kohlensäure.

Kohlensäure) zuerst annähernd, und dann in einem zweiten Versuch weitere 50 CC. genauer. Das zweite schärfere Resultat legt man der Rechnung für die ganze Mischung zu Grunde. — Pettenkofer fand, was auch für die Methode zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft zu beachten ist, daſs der frisch gefällte amorphe kohlens. Kalk sehr merklich in Wasser löslich ist und daſs diese Lösung alkalisch reagirt. Der amorphe kohlens. Kalk wird beim Erhitzen rascher, bei gewöhnlicher Temperatur langsamer krystallinisch und damit unlöslich. Aus diesem Grunde trübt sich das Kalkwasser nicht augenblicklich, wenn man es tropfenweise mit kohlensäurehaltigem Wasser vermischt, oder Luft durch dasselbe leitet. Versetzt man eine nicht zu verdünnte neutrale Lösung von Chlorcalcium mit nur wenig kohlens. Natron oder kohlens. Kali, so reagirt die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit deutlich alkalisch; abfiltrirt setzt sie beim Kochen sofort, bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit krystallinischen kohlens. Kalk ab und wird dann neutral. Es muſs deſshalb mit dem Titriren so lange gewartet werden, bis aller kohlens. Kalk krystallinisch und unlöslich geworden ist. Der Zusatz von Chlorcalcium zu dem zu prüfenden Wasser hat den Zweck, die Umsetzung des einmal gebildeten kohlens. Kalks mit den (aus den Alkalisalzen des Wassers beim Neutralisiren entstehenden) oxals. Salzen, und somit eine bis zur Entfernung aller Kohlensäure neu auftretende alkalische Reaction zu verhindern. Durch die Anwesenheit des Salmiaks wird die Magnesia in Lösung gehalten, welche, durch das Kalkwasser ausgefällt, das Neutralisiren mit Oxalsäure sehr erschweren würde. Um einem Ammoniakverlust vorzubeugen, darf deſshalb der Uebergang des amorphen kohlens. Kalks in den krystallinischen nicht durch Erwärmung beschleunigt werden. — Durch das angegebene Verfahren wird die (gewöhnlich als „freie“ bezeichnete) Kohlensäure bestimmt, welche in dem Wasser in einem gröſseren Verhältniſs, als den einfach-kohlens. Salzen

Kohlensäure.

entsprechend, also zum Theil auch als zweifach-kohlens. Salz enthalten ist. Streng genommen sollte man nur die Menge Kohlensäure als freie berechnen, welche von dem Wasser nur absorbirt und nicht an eine Base gebunden ist. Mittelst des Kalkwassers läfst sich diese letztere Kohlensäure, wenigstens sehr annähernd, ebenfalls bestimmen. Zweifach-kohlens. Kalk reagirt, wie andere zweifach-kohlens. Salze, in wässeriger Lösung vollkommen neutral. Ein Wasser, welches wirklich freie Kohlensäure enthält, mufs einen proportionalen Zusatz von Kalkwasser vertragen, ehe es eine alkalische Reaction zeigt, und letztere wird eintreten, sobald so viel Kalkwasser zugesetzt ist, dafs die Kohlensäure nicht mehr ausreicht, zweifach-kohlens. Kalk zu bilden; denn der frisch entstandene einfach-kohlens. Kalk ist in Wasser löslich und reagirt deutlich alkalisch. Die Menge Kalkwasser, die man bis zur alkalischen Reaction zusetzen mufs, auf zweifach-kohlens. Kalk berechnet, giebt den Mafsstab für die freie Kohlensäure im engeren Sinne. Eine Fehlerquelle der Methode liegt darin, dafs ein Tropfen einer Lösung von zweifach-kohlens. Kalk auf Curcumapapier (1) verdunstet unter Entweichen von Kohlensäure anfangs amorphen kohlens. Kalk absetzt, so dafs nach einiger Zeit ein schwacher bräunlicher Ring sichtbar wird. Bei einiger Uebung läfst sich aber bald diese Reaction von der momentan auftretenden des gelösten einfach-kohlens. Kalks oder gar des Aetzkalks unterscheiden. Sehr kohlensäurereiche perlende Wässer (Säuerlinge) müssen vor der Untersuchung nach diesem Verfahren mit ausgekochtem destillirtem Wasser verdünnt werden, bis sie nicht mehr perlen und mit der Pipette ohne Kohlensäureverlust gemessen werden können. Man bringt in einen Kolben, der bis zu einer Marke am Halse 300 CC. fafst, 200 CC. kohlen-

(1) Gutes, empfindliches Curcumapapier stellt man sich, nach Pettenkofer, aus kalkfreiem schwedischem Filtrirpapier dar.

säurefreies destillirtes Wasser, und läfst durch eine Glasröhre auf den Boden des Kolbens so viel von dem Säuerling fliefsen, bis das Ganze 300 CC. beträgt. Diese Mischung, welche nur $^1/_3$ der Kohlensäure des zu untersuchenden Wassers bei gleichem Volum enthält, verwendet man zur volumetrischen Untersuchung.

H. N. Draper (1) beschreibt eine Vorrichtung, welche er zur quantitativen Bestimmung des Gesammtkohlensäuregehaltes künstlicher Mineralwasser erdacht hat. Der Kork der Flasche, welche das kohlensäurehaltige Wasser enthält, wird mittelst einer mit einem Hahn versehenen Röhre durchbohrt und die beim vorsichtigen Oeffnen des Hahns langsam entweichende Kohlensäure durch eine Mischung von Chlorbaryum und Ammoniak geleitet.

Phosphor u. Phosphorsäure.

W. Dankworth (2) macht darauf aufmerksam, dafs bei Aufsuchung von Phosphor nach dem Verfahren von Mitscherlich der übergehende Phosphor bei Anwesenheit von Schwefel (wie in Zündhölzchen) stets schwefelhaltig ist. L. Giseke (3) constatirte die Anwesenheit von Phosphor in der mit Brod gemengten Masse von vier Zündhölzchen durch Ausziehen mit heifsem Schwefelkohlenstoff und Verdampfen des Auszugs, wo eine im Dunkeln stark leuchtende Masse blieb.

A. Lipowitz (4) bedient sich zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure eines Verfahrens, welches sich auf die Ausfällbarkeit derselben durch Molybdänsäure gründet. Die zur Fällung dienende Lösung wird durch Auflösung von 2 Th. reiner Molybdänsäure und 1 Th. Weinsäure in 15 Th. Wasser in gelinder Wärme, Zumischen von 10 Th. Ammoniak (von 0,97 spec. Gew.), dann von 15 Th. Salpetersäure, Erhitzen zum Sieden (wo sich

(1) Chem. News II, 229. — (2) Arch. Pharm. [2] CIV, 168. — (3) Arch. Pharm. [2] CIII, 308. — (4) Pogg. Ann. CIX, 135; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 345; Rép. chim. pure II, 117.

Phosphor u. Phosphorsäure.

$^1/_{15}$ der Molybdänsäure ausscheidet) und Filtriren erhalten. Diese Lösung bleibt auf Zusatz von Säuren sowie beim Kochen klar und das damit gebildete phosphormolybdäns. Ammoniak hat eine constante Zusammensetzung (mit 3,607 pC. Phosphorsäure). Zur Bestimmung der Phosphorsäure erhitzt man die nöthige Menge dieser Lösung (auf 0,05 Grm. Phosphorsäure etwa 5 bis 6 CC.) in einer Porcellanschale zum Sieden und fügt die angesäuerte Lösung der phosphorsäurehaltigen Substanz zu. Der sich sofort ausscheidende canariengelbe Niederschlag wird, nachdem man sich überzeugt hat, dafs eine Probe des klaren Filtrats durch Molybdänsäure nicht weiter gefällt wird, auf ein gewogenes Filter gebracht und mit Wasser gewaschen, welchem $^1/_{50}$ Salpetersäure beigemischt ist. Das Filter mit Inhalt wird bei 20 bis 30° oder besser über Schwefelsäure getrocknet und dann gewogen.

H. Struve (1) bestimmt den Phosphorgehalt des Gufseisens in folgender Weise. 1,5 bis 2,5 Grm. des Eisens werden in Königswasser (oder in Salzsäure mit späterem Zusatz von Salpetersäure) gelöst und die Lösung, nach Abscheidung der Kieselsäure durch Verdampfen, mit Ammoniak gefällt. Das ausgewaschene und geglühte Eisenoxyd wird mit kohlens. Natron geschmolzen, die Masse mit heifsem Wasser behandelt und in der (thonerdefreien) Lösung nach dem Ansäuren mit Salzsäure und Uebersättigen mit Ammoniak die Phosphorsäure als phosphors. Ammoniak-Magnesia gefällt. Bei einem Mangangehalt des Eisens wird das mit Ammoniak abgeschiedene Eisenoxyd nochmals in Salzsäure gelöst, das Eisenoxyd als bernsteins. Salz gefällt und in dem zuletzt mit verdünntem Ammoniak ausgewaschenen und geglühten Niederschlag wie angegeben die Phosphorsäure bestimmt. Die pyrophosphors. Magnesia ist in dem Fall auf einen Arsen-

(1) In der S. 76 angef. Abhandl.

Phosphor u. Phosphorsäure.

gehalt zu prüfen, wenn das Eisen in Königswasser gelöst wurde.

Nach V. Eggertz (1) ist der in einer phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit durch molybdäns. Ammoniak gebildete Niederschlag bei 95° getrocknet constant nach der Formel $5NH_4O, 2PO_5 + 5(HO, 10MoO_3)$ zusammengesetzt (gef. in 100 Th.: 91,28 MO_3, 3,74 PO_5, 3,31 NH_4O, 1,32 HO); bei 140° getrocknet enthalte die Verbindung nur die Hälfte des Wassers (0,59 pC.) (2). Der Niederschlag hat nur ein constantes Gewicht, wenn er nicht über 95° getrocknet ist; bei 325° ist er noch gelb, bei 400° wird er schwarz. Er löst sich in 10000 Th. Wasser von 16°, in 6600 Th. Wasser, welches 1 Vol.-pC. Salpetersäure enthält, in 550 Th. Salzsäure von 1,12 spec. Gew., in 620 Th. Alkohol von 0,80 spec. Gew., bei 50° in 190 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., bei 100° in 5 Th. concentrirter Schwefelsäure und in 3 Th. Ammoniak von 0,95 spec.-Gew.; bei überschüssigem molybdäns. Ammoniak ist die Löslichkeit geringer. Die zur Fällung der Phosphorsäure dienende Lösung des molybdäns. Ammoniaks bereitet Eggertz in folgender Weise: Fein gepulvertes Schwefelmolybdän wird bei niedriger Temperatur in einer Muffel vollkommen geröstet, der Rückstand mit Ammoniak behandelt, das Filtrat verdampft und der schwach geglühte Rückstand bei 100° mit Salpetersäure digerirt; die rückständige Molybdänsäure wird dann in 4 Th. Ammoniak gelöst und die rasch filtrirte Lösung in 15 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gegossen. Die Flüssigkeit ist anfangs gelb, wird aber nach Abscheidung eines gelben Niederschlags farblos, über 40° erhitzt bildet

(1) J. pr. Chem. LXXIX, 496; Dingl. pol. J. CLVIII, 283; im Ausz. Rép. chim. pure II, 328. — (2) Vgl. die Analyse von Seligsohn, Jahresber. f. 1856, 375, und von Nutzinger, Jahresber. f. 1855, 374. E. Spiess (Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 527) findet in der bei 100° getrockneten Verbindung 92,09 pC. MoO_3, 4,13 pC. PO_5 und 3,77 pC. NH_4O; lufttrocken enthalte sie 3,4 pC. Wasser.

Phosphor u. Phosphorsäure

sich darin ein weifser Niederschlag. Zur Nachweisung sehr kleiner Mengen von Phosphorsäure ist es erforderlich, die zu prüfende Lösung mit mindestens $^1/_2$ Vol. der obigen salpeters. Lösung von molybdäns. Ammoniak zu vermischen. Enthält eine Flüssigkeit in 15 CC. 0,00001 Grm. Phosphor, so entsteht auf Zusatz von $7^1/_2$ CC. des Reagens bei 40° nach 1 bis 2 Stunden ein gelber Hauch auf der Oberfläche und an den Glaswänden, bei 20° erst nach längerer Zeit. Salpetersäure oder salzs. Lösungen von Kali, Natron, Kalk, Thonerde, gelatinöser Kieselsäure (1), Eisen, Mangan, Titan, Vanadin, Chrom, Kupfer, Antimon- und Arsensäure bewirken bei 40° mit dem Reagens keine Fällung; in höherer Temperatur, bei 100° ziemlich rasch, scheidet sich die arsens. Verbindung aus. Organische Verbindungen, wie Weinsäure, verhindern die Fällung des phosphors. Molybdänsäure-Ammoniaks. Zur Prüfung von Roheisen, Stahl, Stabeisen oder Eisenerzen auf Phosphor löst man 1 Grm. derselben in etwa 12 CC. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. in gelinder Wärme, verdampft zur Trockne und nimmt den mit etwas Säure befeuchteten Rückstand in 4 CC. Wasser auf; das durch Waschen mit Wasser auf 15 CC. gebrachte Filtrat wird mit $12^1/_2$ CC. der Molybdänsäurelösung vermischt, der bei 40° nach 2 bis 3 Stunden entstehende Niederschlag (im Fall derselbe nach einer Stunde sich nicht bildet, ist die Menge des Fällungsmittels zu vermehren) auf einem gewogenen Filter abfiltrirt, mit 1 pC. Salpetersäure enthaltendem Wasser ohne Unterbrechung ausgewaschen, bei 95° getrocknet und gewogen. Eggertz beschreibt auch die von ihm angewendete Vorrichtung, um die Menge des Niederschlags in feuchtem Zustande in einer graduirten Röhre durch Messung zu bestimmen. — Die nach der Ausfällung noch gelöst bleibende sehr kleine Menge der gelben Verbindung erhalte man durch Ver-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 575.

Phosphor u. Phosphorsäure.

dampfen, Lösen des Rückstandes in wenig Ammoniak, Vermischen mit 3 Vol. Salpetersäure und dann mit der Hälfte (des ganzen Volums) Molybdänsäurelösung.

E. W. Davy (1) gründet ein für die rasche Analyse von Dünger und Pflanzenasche berechnetes volumetrisches Verfahren der Bestimmung der Phosphorsäure auf die Fällbarkeit derselben durch Eisenoxyd in essigs. Lösung, unter der (vielfach bestrittenen) Annahme, dafs das so gefällte phosphors. Eisenoxyd nach der Formel Fe_2O_3, PO_5 zusammengesetzt sei. Die hierzu nöthige Eisenlösung von bestimmtem Gehalt bereitet Davy durch Auflösung von 6,4 Grm. Eisendraht in Königswasser, schwaches Uebersättigen mit Ammoniak, Wiederauflösen des Niederschlags in Essigsäure und Verdünnen auf Ein Liter. Die zu untersuchende Phosphorsäure-Verbindung wird in einer Säure gelöst, mit Ammoniak und dann mit Essigsäure übersättigt und die Flüssigkeit mit der normalen Eisenoxydlösung vermischt, bis ein Tropfen derselben auf einem Stück Filtrirpapier, unter welchem ein zweites, mit Gallussäure getränktes sich befindet, einen schwach purpurblauen Fleck hervorruft. Davy erwähnt nicht, dafs bei einem Eisenoxydgehalt der zu prüfenden Substanz bei seinem Verfahren ein entsprechender Theil der Phosphorsäure als phosphors. Eisenoxyd ungelöst bleibt. — Für ähnliche Zwecke wie Davy empfiehlt Fr. Sutton (2), wie schon früher Leconte (3), Knop und Arendt (4), die Ausfällung der Phosphorsäure mit einem Uranoxydsalz mit den von den letztgenannten Chemikern angegebenen Einzelnheiten.

Nach C. Chancel (5) wird die gewöhnliche Phosphorsäure aus salpeters. (chlor- und schwefelsäurefreier) Lösung

(1) Phil. Mag. [4] XIX, 181; im Ausz. Chem. News I, 181; J. pr. Chem. LXXX, 380; Rép. chim. pure II, 164. — (2) Chem. News I, 97, 122; im Ausz. Rép. chim. pure II, 165. — (3) Jahresber. f. 1853, 642. — (4) Jahresber. f. 1856, 728. — (5) Compt. rend. L, 416; Instit. 1860, 91; im Ausz. Rép. chim. pure II, 115; J. pharm. [3] XXXVII, 261; Chem. Centr. 1860, 272; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 465.

Phosphor u. Phosphorsäure.

durch salpeters. Wismuthoxyd vollständig als BiO_3, PO_5 gefällt; der Niederschlag enthält 23,28 pC. Phosphorsäure. Auch Pyrophosphorsäure wird durch die Wismuthlösung vollständig gefällt; der 31,28 pC. Phosphorsäure enthaltende Niederschlag ist $2BiO_3$, $3PO_5$. Enthält die Lösung Eisen als Oxyd, so bildet sich der Niederschlag von phosphors. Wismuthoxyd schwieriger und enthält stets Eisen. Durch Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul, am besten mit Schwefelwasserstoff, wird indessen diese Fehlerquelle, nach einer weiteren Angabe Chancel's (1), leicht beseitigt und damit das Verfahren der Phosphorsäurebestimmung bei Aschen, Ackererden, Coprolithen, Eisenerzen u. s. w. anwendbar. Die gewogene Substanz wird heiſs mit concentrirter Salpetersäure behandelt (zur Umwandlung von Meta- oder Pyrophosphorsäure in die dreibasische Form), die Lösung mit Wasser verdünnt und daraus die Schwefelsäure durch salpeters. Baryt, das Chlor durch salpeters. Silber entfernt. Das Filtrat sättigt man nun mit Schwefelwasserstoff (wodurch der Silberüberschuſs gefällt und das Eisenoxyd auch bei Gegenwart von viel Salpetersäure vollkommen zu Oxydul reducirt wird) und verdrängt dann vor dem Filtriren den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch einen Strom von Kohlensäuregas, bis dieses Bleipapier nicht mehr bräunt. Das Filtrat versetzt man dann mit einem Ueberschuſs von salpeters. Wismuthoxyd, wascht den Niederschlag mit siedendem Wasser und wägt ihn nach dem Glühen. Entfernt man aus dem Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff den Wismuthüberschuſs, so können darin die übrigen Bestandtheile nach bekannten Methoden bestimmt werden. Um in dem durch salpeters. Wismuthoxyd gebildeten Niederschlag qualitativ die Phosphorsäure nachzuweisen, behandelt man denselben, in etwas Wasser suspendirt, mit Schwefelwasser-

(1) Compt. rend. LI, 882; im Ausz. Rép. chim. pure III, 56; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 85; Chem. Centr. 1861, 220; Chem. News III, 3.

stoff, fügt überschüssiges salpeters. Silber zu und filtrirt nach dem Schütteln. Die (schwefelwasserstofffreie) Lösung giebt alsdann, genau mit verdünntem Ammoniak neutralisirt, bei Anwesenheit von Phosphorsäure den characteristischen gelben Niederschlag. Die hierzu erforderliche Wismuthlösung bereitet man sich am besten durch Auflösung von 68,45 Grm. neutralem krystallisirtem salpeters. Wismuthoxyd in einer Menge Salpetersäure, welche 68,5 Grm. wasserfreie Säure enthält, und Verdünnen mit Wasser bis zum Volum von Einem Liter; jeder CC. fällt dann 0,01 Grm. Phosphorsäure.

Schwefel.

Nach J. Schlofsberger (1) ist die mit Salzsäure angesäuerte Lösung von molybdäns. Ammoniak ein empfindlicheres Reagens auf Schwefelwasserstoff oder Schwefelmetalle, als Nitroprussidkalium; 1 Tropfen Schwefelammonium in 600 CC. Wasser, oder eine Lösung von Schwefelwasserstoff in Wasser, in welcher durch den Geruch ersterer nicht mehr zu erkennen ist, färbt sich mit der angesäuerten Auflösung des molybdäns. Salzes noch deutlich blau. S. Muspratt (2) findet die Anwendung dieses Reagens nicht empfehlenswerth.

Trennung von Selen, Schwefel und Tellur.

Zur Trennung von Selen, Schwefel und Tellur digerirt A. Oppenheim (3) das fein gepulverte Gemenge 8 bis 12 Stunden lang mit einer Lösung von Cyankalium, wo sich Selen und Schwefel lösen, während das Tellur zum gröfsten Theil ungelöst bleibt. Nach dem Abfiltriren des letzteren fällt man das Selen mittelst Salzsäure aus (der Schwefel bleibt hierbei in Lösung), versetzt das saure Filtrat mit schwefligs. Natron und vereinigt das nach 24 Stunden ausgeschiedene Tellur mit dem ungelöst gebliebenen Antheil. Bei der Einwirkung von Cyankalium auf

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 423; Dingl. pol. J. CLIX, 136; Chem. [illegible] III, 204. — (3) J. pr. Chem. [illegible] Chem. Centr. 1861, 108; [illegible] pure III, 186.

Schwefelselen wird zuerst das Selen und dann allmälig der Schwefel aufgelöst. Ist das Selen mit Metallen verbunden, welche sich, wie Eisen oder Kupfer, ebenfalls in Cyankalium auflösen, so ist die Verbindung zuerst in Säuren zu lösen und Selen und Tellur durch Digestion mit Schwefelammonium von den Metallen zu trennen. Nach der Ausfällung behandelt man sie mit Cyankalium.

Borsäure.

G. Leube (1) findet, dafs verdünnte Schwefelsäure mit Curcumapapier nach dem Trocknen dieselbe braunrothe Färbung hervorruft, wie Borsäure, weshalb er empfiehlt, beim Aufsuchen der letzteren statt Schwefelsäure Salzsäure zu verwenden. Vgl. auch S. 159.

Jod; Brom; Chlor.

A. Chatin (2) giebt das Verfahren an, dessen er sich zur Nachweisung des Jods im Wasser (vgl. S. 93) bedient. Er verdampft 1 bis 2 Liter Wasser unter Zusatz von einigen Decigrm. reinen kohlens. Kali's zur Trockne, und behandelt den geglühten Rückstand mit Alkohol von 90 pC. zur Abscheidung von Kalk- und Magnesiasalzen. Die alkoholische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit etwas (jodfreiem) destillirtem Wasser befeuchtet und in einer Porcellanschale mit vertieftem Boden calcinirt. Der Rückstand wird noch dreimal in gleicher Weise mit einigen Grammen Alkohol von 95 pC. behandelt, verdunstet, schwach geglüht, und die nun bleibenden farblosen, fast unwägbaren Salzspuren nach dem Auflösen in 1 bis 2 Tropfen Wasser in der Schale selbst mit Stärke und Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. auf Jod geprüft. Stets sei eine Gegenprobe mit den verwendeten Substanzen anzustellen und die Anwendung von Gefäfsen aus Kupfer, Eisen, Blei und Zinn zu vermeiden. Selbst wenn man statt des kohlens. Kali's Kalium oder nicht mit der äufsersten Sorgfalt bereitetes ätzendes Kali gebrauche, werde leicht der Probe nicht angehörendes

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 395. — (2) In der S. 93 unter (1) angef. Abhandl.

Jod; Brom; Chlor.

Jod gefunden; auch sei ein Mifslingen des Versuchs möglich, wenn man denselben in einer zu grofsen oder flachen Porcellanschale beendige.

R o g e r (1) empfiehlt das nachstehende Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Jods. 50 CC. der zu prüfenden (etwa 1 pC. Jodalkalimetall enthaltenden) Lösung werden mit 25 CC. verdünnter (2procentiger) Schwefelsäure, dann mit 25 CC. einer (1procentigen) Jodsäurelösung versetzt und mit 50 CC. Chloroform geschüttelt, bis sich dieses nicht mehr färbt. In dem von der überstehenden Lösung getrennten und zur Entfernung von etwas Jodsäure mit Wasser gewaschenen Chloroform bestimmt man den Jodgehalt nach Zusatz von etwas Wasser mittelst titrirter schwefliger Säure bis zur völligen Entfärbung. $^5/_6$ des gefundenen Jods ($5 HJ + JO_5 = 5 HO + J_6$) gehören dem vorhanden gewesenen Jodalkalimetall an.

Nach Versuchen von A. R e i m a n n (2) läfst sich nicht blofs Jod (3), sondern auch Brom in einem Gemenge von Chlor-, Jod- und Bromverbindungen mittelst Chlorwasser volumetrisch bestimmen. Vermischt man die Lösung eines Gemenges von Jodkalium und Bromkalium unter beständigem Schütteln nach und nach mit Chlorwasser von bestimmtem Chlorgehalt, nachdem man so viel reines Chloroform zugesetzt hat, dafs ein haselnufsgrofser Tropfen nach dem Schütteln ungelöst bleibt, so nimmt das Chloroform eine blaue, bei grofser Verdünnung rosenrothe Färbung an, welche bei fortgesetztem Zusatz von Chlorwasser in dem Augenblick völlig wieder verschwindet, wo auf 1 Aeq. des in Lösung befindlichen Jodmetalls 6 Aeq. Chlor zugesetzt sind. Ist aufser dem Jodmetall noch Brommetall

(1) J. pharm. [3] XXXVII, 410. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXV, 140; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 894; J. pr. Chem. LXXXII, 255; Rép. chim. pure III, 58. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1855, 792.

Jod; Brom; Chlor.

vorhanden, so tritt bei weiterem Zusatz von Chlorwasser eine neue Reaction ein, indem das Chloroform nun gelb, dann orange, darauf wieder gelb und endlich, in dem Augenblick, wo auf 1 Aeq. Brom 2 Aeq. Chlor verbraucht sind, gelblichweiſs wird; dieselbe gelbe Färbung tritt auch in der Flüssigkeit auf, ist aber schon lange vor der Bildung des Chlorbroms nicht mehr wahrnehmbar. Zur besseren Beurtheilung des Punktes, wo die gelblichweiſse Färbung eintritt, setzt man die Flasche auf weiſses Papier. Fügt man, wenn die dem Einfach-Chlorbrom entsprechende Färbung erreicht ist, noch weiter Chlorwasser hinzu, so verschwindet die Färbung des Chloroforms vollständig, aber nur sehr allmälig und nicht scharf erkennbar, sobald das Einfach-Chlorbrom in Fünffach-Chlorbrom verwandelt ist. Die aufeinander folgenden Reactionen entsprechen den Gleichungen : $KJ + Cl_6 = KCl + JCl_5$ und $KBr + Cl_2 = KCl + BrCl$, wobei, wenn beide Reactionen in derselben Flüssigkeit vor sich gehen, statt JCl_5 auch JBr_5 gebildet werden kann. Die Concentration des Chlorwassers ist so zu wählen, daſs man etwa 100 CC. zur ganzen Operation braucht. Es sei T die Anzahl der bis zur ersten Entfärbung verbrauchten CC. Chlorwasser; α der einem CC. entsprechende Jodgehalt; t die zur Zerstörung von 1 Maſs schwefliger Säure nöthige Anzahl CC. der Jodlösung; n = der Anzahl der zur Titrirung verwandten Maſse schwefliger Säure; t_1 = der Anzahl CC. Jodlösung, welche zur Zerstörung der schwefligen Säure nöthig sind; $\mathcal{T}$ die zur Titrirung des Chlorgehalts angewendeten CC. Chlorwasser : so ist die gesuchte Quantität Jod : $i = \frac{T}{6\,\mathcal{T}} \cdot \alpha\,(nt - t_1)$. — Es sei ferner $\mathfrak{T}$ die Anzahl CC. Chlorwasser, welche von der ersten Entfärbung bis zu dem Punkte der schwachen gelblichweiſsen Färbung zugesetzt wurden, Br und J die Aeq.-Zahlen von Brom und Jod, b die zu bestimmende Menge Brom, so ist $b = \frac{Br}{2\,J} \cdot \frac{\mathfrak{T}}{\mathcal{T}} \cdot \alpha\,(nt - t_1)$.

Jod; Brom; Chlor.

Das (nichtleichte)Erkennen des Punktes, wo dieBromreaction beendigt ist, wird durch Vergleichung der gesuchten Färbung mit einer verdünnten Lösung von neutralem chroms. Kali von der geforderten Färbung erleichtert. Von Reimann angestellte Bestimmungen mit abgewogenen Mengen von Jodkalium und Bromkalium ergaben annähernde Resultate. Bei Gegenwart von organischen Substanzen ist die Flüssigkeit vorher mit Aetznatron zu übersättigen, und der Abdampfungsrückstand in einer Silberschale zu glühen.

Fr. Field (1) sucht durch Versuche darzuthun, dafs die von ihm angegebene Methode (2) zur Trennung von Chlor, Brom und Jod bei umsichtigem Verfahren nicht an den ihr zugeschriebenen Fehlerquellen, der Löslichkeit des Jodsilbers in Jodkalium und der des Bromsilbers in Bromkalium, leide. Er zeigt, dafs eine verdünnte und nicht in zu grofsem Ueberschufs angewendete Lösung von Brom- oder Jodkalium aus Chlor-, Brom- oder Jodsilber keine durch Schwefelwasserstoff fällbare Menge Silber auflöst.

Stickstoff.

J. Bouis (3) bemerkt bezüglich des Peligot'schen Vorschlags (4), bei Stickstoffbestimmungen nach der Methode von Varrentrapp und Will an das Ende der Röhre Oxalsäure zu legen, um durch Wasserstoffentwickelung das Ammoniak auszutreiben, dafs die käufliche Oxalsäure stets Ammoniak enthalte und durch ihren fast 43 pC. betragenden Wassergehalt häufig das Springen der Verbrennungsröhre bedinge. Er empfiehlt deshalb, die Oxalsäure für den genannten Zweck durch bei 110° getrockneten oxals. Kalk zu ersetzen, wie man dieses Salz durch Kochen von Oxalsäure mit überschüssiger Kalkmilch er-

(1) Chem. News II, 325. — (2) Jahresber. f. 1857, 580. — (3) J. pharm. [3] XXXVII, 266; Bull. soc. chim., séance du 9 Décembre 1859; Rép. chim. pure II, 253; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 464. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 955.

Stickstoff.

halte. Nach Bouis' Angabe ist 1 Th. Natron auf 3 Th. Kalk das beste Verhältniſs zur Bereitung des Natronkalks. Vermindert man die Menge des Natrons, so erhält man entsprechend weniger Stickstoff, sofern der Wassergehalt des Natronhydrats zur Ammoniakbildung erforderlich ist und nicht durch zugeführte Wasserdämpfe ersetzt werden kann. Bouis überzeugte sich weiter, daſs Ammoniakgas, über rothglühenden Kalk oder Natronkalk geleitet, nicht zersetzt wird. Ersetzt man den Kalk durch Stücke von Bimsstein oder Porcellan, so wird das Ammoniakgas mit der gröſsten Leichtigkeit zersetzt.

E. Mulder (1) verfährt in nachfolgender Weise, um bei Stickstoffbestimmungen nach der Methode von Varrentrapp und Will die Bildung von Nebenproducten möglichst zu vermeiden, welche die Genauigkeit beeinträchtigen können. Er mischt die Substanz zuerst mit pulverigem, dann mit gekörntem, stark ausgeglühtem Natronkalk, und füllt die Röhre mit diesem Gemenge vollständig an, ohne einen Kanal zu lassen. Um die Röhre namentlich an dem vorderen Theil stärker erhitzen zu können, wird sie mit Kupferblech umgeben. Das Ammoniak fängt Mulder in U-Röhren auf, welche mit Salzsäure und Glasstücken (oder bei stickstoffarmen Körpern auch Sand) angefüllt und deren Korke, wie der der Verbrennungsröhre, mit Platinfolie umgeben sind. Bei Verbindungen, welche einen Theil des Stickstoffs in der Form von Ammoniak enthalten, vermischt Mulder dieselben mit kohlens. Kalk und legt das Gemenge zwischen den Natronkalk. Nach seinen (wie es scheint nur mit Guano gemachten) Erfahrungen erfolgt dabei die Verbrennung eben so vollständig als mit Natronkalk allein, wenn die Temperatur hoch genug gesteigert wird. Er nimmt an, der kohlens. Kalk verliere hierbei zuerst die Kohlensäure,

(1) Scheik. Onderz. III deel, 1. stuk, 26; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 44.

Stickstoff. verwandele sich dann in Kalkhydrat und dieses wirke als Oxydationsmittel. (Vgl. Bouis S. 628 und die Bemerkungen von W. Knop (1).) — Mulder (2) beschreibt ferner noch einige unwesentliche Aenderungen oder Vereinfachungen der Vorrichtung zur Bestimmung von gebundenem Ammoniak, welche von Mohr (3) angegeben worden ist.

J. Walker (4) macht den auf vollkommener Unkenntnifs des Verhaltens von Ammoniak zu einer Zinklösung beruhenden Vorschlag, zur Bestimmung des Stickstoffs das beim Glühen der stickstoffhaltigen Substanz mit Natronkalk sich entwickelnde Ammoniak in eine Lösung von Chlorzink zu leiten und aus dem Gewicht des gefällten Zinkoxyds die Menge des Stickstoffs zu berechnen. Carey Lea (5) macht ebenfalls auf die Fehlerhaftigkeit des obigen Vorschlags aufmerksam.

Ammoniak. S. J. Kappel und G. Leube (6) beschreiben eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks, welche sich darauf gründet, dafs nach der Gleichung: $NH_4Cl + 4HgCl + 4KO = HgCl, HgNH_2 + 2HgO + 4KCl + 2HO$ in einer Flüssigkeit, welche auf 1 Aeq. eines Ammoniaksalzes 4 Aeq. Quecksilberchlorid enthält, nach dem Zusatz von 4 Aeq. Kali in der Siedehitze statt des blafsgelben ein röthlicher Niederschlag auftritt. Sie lösen zur Ausführung des Verfahrens 1 Th. der zu untersuchenden Verbindung (welche selbstverständlich keine durch Kali oder durch Quecksilberchlorid fällbaren Körper enthalten darf, oder vorher davon befreit sein mufs) in etwa 500 Th. Wasser auf, fügen 12 Th. Quecksilberchlorid zu, erhitzen zum Sieden und tröpfeln so lange titrirte (in 10 CC. 2,221 Gran Kali enthaltende) Kalilauge ein, bis

(1) Chem. Centr. 1861, 44. — (2) In der citirten Abhandl., 32. — (3) Lehrb. der Titrirmethode I. Abth., 349. — (4) Chem. News II, 280. — (5) Sill. Am. J. [2] XXXI, 189. — (6) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 19; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 127.

Ammoniak.

der röthliche Niederschlag erscheint. Jeder CC. der verbrauchten Kalilauge entspreche 0,02 Gran Ammoniak. — Das Verfahren von Einbrodt (1) zur qualitativen Erkennung des Ammoniaks beruht im Wesentlichen auf derselben Reaction.

W. Knop (2) giebt die ausführliche Beschreibung eines von ihm construirten und „Azotometer" genannten Apparates, mit dessen Hülfe er den Ammoniakgehalt der Ackererden ermittelt. Das Verfahren selbst, bei welchem dieser Apparat zur Anwendung kommt, gründet sich auf das bekannte, schon von Wöhler und anderen Chemikern (3) zur Bestimmung des Stickstoffs im Guano verwerthete Verhalten des unterchlorigs. Natrons zu Ammoniak und Ammoniaksalzen; nur wendet Knop eine mit ätzendem Natron und mit Brom versetzte Lösung von unterchlorigs. Natron an. Bezüglich der mit dem erwähnten Apparat von W. Knop und W. Wolf (4) ausgeführten Versuche über die Bestimmung des Stickstoffs in Ammoniaksalzen, in stickstoffhaltigen organischen Körpern, in der Ackererde u. s. w., so wie bezüglich ihrer Angaben über einige Eigenschaften der Ackererde verweisen wir auf die, keinen Auszug gestattenden Abhandlungen.

Salpetrige Säure.

Nach Versuchen von L. Ernst (5) lassen sich kleine Mengen von salpetriger Säure neben Salpetersäure noch sicherer als nach Schäffer's Verfahren (6) (mittelst Blutlaugensalz und Essigsäure) in der Art nachweisen, dafs man die zu prüfende Lösung mit dünnem Stärkekleister, einem Tropfen Jodkaliumlösung und Essigsäure versetzt, wo sich sogleich blaue Jodstärke bildet. In neutralen Lösungen wirken salpetrigs. Salze auf Eisenvitriol nur in concentrirter Flüssigkeit schwach ein; bei Zusatz von Essig-

(1) Jahresber. f. 1852, 723. — (2) Chem. Centr. 1860, 244; im Ausz. Rép. chim. pure II, 362. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 610. — (4) Chem. Centr. 1860, 257 u. 534. — (5) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 19. — (6) Jahresber. f. 1851, 625.

Salpetrige Säure.

säure färbt sich zwar die Lösung dunkelbraun, aber die Reaction ist weniger empfindlich, als die obigen. Mit salpeters. Salzen zeigt sich bei keinem der genannten Verfahrungsweisen eine Veränderung. Die durch Essigsäure abgeschiedene salpetrige Säure bewirkt auch die Entfärbung von Indigtinctur.

Zur volumetrischen Bestimmung der salpetrigen Säure in salpetrigs. Salzen (und der Untersalpetersäure in rauchender Salpetersäure) empfiehlt Feldhaus (1) die Anwendung des übermangans. Kali's. 10 CC. einer Lösung des reinen Salzes (in 1000 CC. 10 Grm. enthaltend) entsprechen 1 Milligrammäquivalent der salpetrigen Säure oder eines salpetrigs. Salzes. Die Titrirung soll in schwach saurer Lösung bei 16 bis 18° vorgenommen werden. Zur Ermittelung der salpetrigen Säure in dem salpetrigs. Aethyl (oder in *Spir. nitri dulcis*) zersetzt er den Aether vorher durch 5 Minuten langes Erwärmen auf 100° mit (nur wenig überschüssiger) Kalilösung in einem verschlossenen Glase.

Salpetersäure. (Salpeterprüfung.)

C. D. Braun (2) bestimmt die Salpetersäure (im Salpeter) in der Art, dafs er, wie bei dem Verfahren von Pelouze, etwa 0,2 Grm. des zu prüfenden Salzes mit einer überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösung von Eisenchlorür in einer Atmosphäre von Kohlensäure bis zum Austreiben von allem Stickstoffoxyd erhitzt, die Lösung dann mit Jodkalium (auf 1 Th. Kalisalpeter $4^1/_2$ Th.) vermischt, erwärmt und das nach der Gleichung $3Fe_2Cl_3 + 3KJ = 3Fe_2Cl_2 + 3KCl + 3J$ abgeschiedene Jod durch unterschwefligs. Natron nach Zusatz von etwas Stärkelösung volumetrisch ermittelt. Eine in 1000 CC. 24,8 Grm. des krystallisirten Salzes enthaltende Lösung entspricht in 1 CC. 0,01268 Grm. Jod oder 0,0018 NO_5; sicherer titrirt man sich diese Lösung mittelst Eisenchlorid von genau bekanntem Gehalt. Die Stärkelösung wird

(1) Arch. Pharm. [2] CII, 34. — (2) J. pr. Chem. LXXXI, 421.

zweckmäſsig erst dann zugefügt, wenn der gröſsere Theil des Jods durch das unterschwefligs. Natron schon gelöst und die Flüssigkeit nur noch dunkel weingelb ist.

Al. Müller (1) schlägt vor, zur Bestimmung der Salpetersäure im Rohsalpeter eine abgewogene Menge des trockenen und neutralen Salzes in einem Glaskolben mit der 30fachen Menge concentrirter Salzsäure wiederholt nahe zur Trockne einzukochen, bis die entweichenden Dämpfe nicht mehr auf Ozonpapier einwirken, dann die Chlorverbindung in einem Porcellantiegel zu glühen und zu wägen. Sie muſs völlig neutral sein. Eine alkalische Reaction zeigt, daſs die Salpetersäure noch nicht ganz entfernt war; eine saure kann eintreten bei Gegenwart von Schwefelsäure, wenn zu schwach geglüht war.

Prüfung von Aetzlaugen, Aetzkalk, Holzaschen.

Zur Bestimmung des Kohlensäuregehalts caustischer Laugen von Kali oder Natron ermittelt Gräger (2) volumetrisch den Alkaligehalt zuerst für sich, dann nach Vermischung eines bestimmten Volums derselben mit äquivalenten Mengen von Salmiak und Chlorcalcium und Absetzenlassen des Niederschlags. Aus der Differenz des Alkaligehalts ergiebt sich die Menge des kohlens. Salzes. Bei der Prüfung von Ammoniak ist der Salmiakzusatz selbstverständlich nicht nöthig. In analoger Weise ermittelt Gräger (3) auch den Gehalt von Aetzkalk im gebrannten Kalk durch Titrung des Ammoniaks, welches durch den Kalk aus Salmiak abgeschieden wird. Zur Prüfung von Holzaschen auf ihren Gehalt an kohlens. oder ätzendem Alkali empfiehlt Gräger (4), eine gewogene Probe derselben mit einer bekannten und überschüssigen Menge Salzsäure zu digeriren, in dem Filtrat den Säureüberschuſs volumetrisch zu bestimmen und der neutralen Lösung dann eine Quantität kohlens. Kali zuzufügen, welche dem an-

(1) J. pr. Chem. LXXX, 119; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 635; Rép. chim. pure II, 330. — (2) Arch. Pharm. [2] CIV, 18. — (3) Daselbst, CIII, 270. — (4) Daselbst, CIII, 9.

fänglich gebundenen Salzsäurequantum äquivalent ist. Die weitere Titrirung des Filtrats ergiebt dann die Menge des nutzbaren Alkali's der Holzasche.

Kali.

Nach C. G. Wittstein (1) wird aus einer Lösung von Borsäureweinstein oder einer borsäurehaltigen Lösung von saurem schwefels. Kali durch überschüssige Weinsäure kein Weinstein ausgefällt, wohl aber findet dies statt in einer Lösung von Boraxweinstein, oder von einem diesem ähnlichen Doppelsalz. Um also das Kali in borsäurehaltigen Flüssigkeiten durch Weinsäure fällbar zu machen, hat man nur nöthig, vor dem Zusatz der letzteren die Lösung mit kohlens. Natron schwach zu übersättigen.

Kalk, Magnesia.

Nach Versuchen von G. Bauck (2) wird aus einer Lösung von (etwa gleichen Theilen) kohlens. Kalk und kohlens. Magnesia in kohlensäurehaltigem Wasser (bei Gegenwart von Chlorcalcium und Chlormagnesium) in der Siedhitze um so mehr Kalk im Verhältniſs zur Magnesia (5 bis 15 Th. Kalk auf 1 Th. Magnesia) ausgefällt, je länger das Kochen dauert. Bei langsamem Erhitzen der Lösung wird nur sehr wenig, bei rascherem Erhitzen etwas mehr Magnesia abgeschieden; auch vermindert sich die Menge der letzteren auf ein Minimum, wenn die stets alkalisch reagirende Flüssigkeit nach dem Sieden einige Tage in offenem Gefäſs mit dem Niederschlag in Berührung bleibt. Bauck erklärt dieſs mit der Annahme, daſs die mit dem kohlens. Kalk anfangs niederfallende kohlens. Magnesia beim Sieden in $^5/_4$ kohlens. Salz, das im Niederschlag bleibt, und in saure kohlens. Magnesia, welche in Lösung geht, zerfalle. Letztere setze sich zum Theil in entweichende Kohlensäure und $^3/_4$ kohlens. Salz, zum gröſseren Theil aber mit Chlorcalcium zu Chlormagnesium, kohlens. Kalk und Kohlensäure um. Die im Niederschlag

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 287. — (2) Analyse der Salzsoolen von Colberg, nebst Beiträgen zur analyt. Chemie; Inauguraldissertation, Göttingen 1860, 36. Vgl. Jahresber. f. 1858, 128; f. 1859, 184.

enthaltene $^3/_4$ kohlens. Magnesia löse sich nun nach und nach auf, indem (unter Mitwirkung von Chlorcalcium) Chlormagnesium, kohlens. Kalk und Magnesiahydrat nach der Gleichung $3(MgO, CO_2) + (MgO, HO) + 3 CaCl = 3(CaO, CO_2) + (MgO, HO) + 3 MgCl$ entstehen. Die Verminderung der Magnesia im Niederschlag beim Stehen an der Luft beruhe dann darauf, dafs die erkaltete, mehr Magnesiahydrat lösende Flüssigkeit Kohlensäure aufnehme, wodurch wieder, durch Umsetzung der kohlens. Magnesia mit Chlorcalcium, kohlens. Kalk (krystallinisch, mit 5 At. Wasser) gebildet werde, bis zum endlichen Verschwinden der Magnesia im Niederschlag. Bauck überzeugte sich, dafs beim Kochen einer verdünnten Lösung von Chlorcalcium mit $^3/_4$ kohlens. Magnesia ein Niederschlag erhalten wird, in welchem Kalk und Magnesia in einem annähernd obiger Gleichung entsprechenden Gewichtsverhältnifs vorhanden sind. Beim Kochen von frisch gefälltem kohlens. Kalk mit Chlormagnesium gehen kaum Spuren von Magnesia in den Niederschlag. Es ergiebt sich hieraus, dafs bei der Analyse eines Mineralwassers oder einer Soole, welche neben Chlorcalcium und freier Kohlensäure viel kohlens. Magnesia und wenig oder keinen kohlens. Kalk enthalten, doch viel kohlens. Kalk und wenig oder keine kohlens. Magnesia gefunden werden kann. Bauck überzeugte sich ferner, dafs eine Lösung von Chlorcalcium (wie dies für Gyps schon bekannt ist) mit kohlens. Magnesia, auch wenn diese in freier Kohlensäure gelöst ist, bei gewöhnlicher Temperatur sich bald zu Chlormagnesium und kohlens. Kalk umsetzt, während umgekehrt Chlormagnesium auf kohlens. Kalk keine Einwirkung zeigt. Er folgert hieraus, dafs in Mineralwassern, welche kohlens. Erden neben einem Ueberschusse an Chlorcalcium (oder Gyps) enthalten, die Kohlensäure nur an Kalk und nicht an Magnesia gebunden sei und dafs man demnach die daraus beim Kochen gefällte Magnesia als kohlens. Kalk zu berechnen habe. Aus einem Wasser, welches kohlens.

Kalk, Magnesia.

Kalk und kohlens. Magnesia in Kohlensäure gelöst enthält, scheidet sich beim Verdunsten bei 40° oder bei gewöhnlicher Temperatur stets zuerst nur kohlens. Kalk (kein Dolomit) und dann die kohlens. Magnesia ab.

Trennung der Magnesia von Alkalien.

G. Chancel (1) bewirkt die Trennung der Magnesia von den Alkalien auf nachstehendem Wege: Die Magnesia wird bei Gegenwart von Salmiak und Ammoniak mittelst phosphors. Ammoniak ausgefällt, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand vorsichtig bis zur Verjagung der Ammoniaksalze geglüht, dann in Wasser gelöst und die Lösung mit salpeters. und wenig überschüssigem kohlens. Silberoxyd vermischt. Nach dem Abfiltriren des phosphors. Silberoxyds (und des Chlorsilbers, wenn das Alkali als Chlormetall vorhanden ist) entfernt man aus dem Filtrat den Silberüberschufs mittelst Salzsäure und verdampft die Lösung des Chlormetalls in einer Porcellanschale. Das phosphors. Ammoniak bereitet Chancel durch Zersetzung von phosphors. Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff und Sättigen des verdampften Filtrats mit Ammoniak.

A. Philipps (2) wiegt zur Bestimmung von Alkalien neben Magnesia, wie Scheerer (3), die schwefels. Salze derselben und ermittelt dann in der Lösung zuerst die Magnesia durch Ausfällung als phosphors. Magnesia-Ammoniak und dann nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure in der Form von schwefels. Baryt. Indem man die aus dem gefundenen Magnesiagehalt berechnete Menge von schwefels. Magnesia von dem Gesammtgewicht der Salze abzieht, erfährt man das Gewicht der schwefels. Alkalien, aus dem nun, da der Schwefelsäuregehalt nach Abzug des an die Magnesia gebundenen Antheils ebenfalls bekannt ist, die Menge von Kali und Natron berechnet werden kann. Zur Abkürzung können auch zur

(1) Compt. rend. L, 94; Instit. 1860, 22; im Ausz. Rép. chim. pure II, 117; J. pr. Chem. LXXXI, 64; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 169. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 16. Vgl. List's Verfahren (ganz dasselbe) im Jahresber. f. 1851, 629. — (3) Jahresber. f. 1859, 675.

Magnesia- und Schwefelsäurebestimmung von dem bekannten Volum der ursprünglichen Lösung bestimmte Volumina abgemessen werden. Die Resultate sind nach Philipps' Versuchen hinreichend genau, wenn das Salzgemenge nicht zu stark erhitzt wird. — Fr. Field (1) bespricht die verschiedenen Methoden zur Trennung der Alkalien von den sie gewöhnlich in Ackererden und Mineralien begleitenden Basen, mit Hervorhebung ihrer Vorzüge und Nachtheile.

Trennung von Kalk und Strontian.

Zur Trennung des Strontians vom Kalk empfiehlt Rose (2) das ältere Stromeyer'sche Verfahren (Behandlung der salpeters. Salze mit wasserfreiem Alkohol) als das beste, jedoch mit der Modification, dafs er eine Mischung von gleichen Vol. wasserfreiem Alkohol und Aether anwendet, in welcher der salpeters. Strontian noch schwerer löslich (in 60000 Th.) ist, als in Alkohol (in 8500 Th.). Eine andere Trennung beider Basen, welche anwendbar ist, gleichgültig an welche Säure sie gebunden sind, beruht darauf, dafs der schwefels. Strontian in einer concentrirten Lösung (1 Th. Salz, 4 Th. Wasser) von schwefels. Ammoniak (oder eines anderen schwefels. Alkalis) ganz unlöslich, der schwefels. Kalk darin aber löslicher ist, als in reinem Wasser. Aus einer Lösung eines Strontiansalzes fällt auf Zusatz von schwefels. Ammoniak, und zwar eben so wohl beim Kochen wie in gewöhnlicher Temperatur, zuerst der gröfsere Theil des Strontians als schwefels. Strontian, dann der Rest nach und nach als schwefels. Doppelsalz (3). Die Lösung eines Kalksalzes wird durch eine Lösung von schwefels. Ammoniak von obiger Concentration weder in der Kälte noch in der Siedhitze getrübt; das sich bildende Doppelsalz ist im schwefels. Ammoniak löslich. Bei der Trennung des Strontians vom Kalk vermischt man die möglichst concentrirte Lösung

(1) Chem. News I, 193, 217. — (2) In der S. 639 angef. Abhandl. (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 293.

Trennung von Kalk und Strontian.

beider mit so viel der Lösung von schwefels. Ammoniak, dafs auf 1 Th. Strontian 50 Th. festes schwefels. Ammoniak vorhanden sind, und filtrirt den Niederschlag nach 12-stündigem Stehen ab. Er wird mit schwefels. Ammoniak ausgewaschen, bis das Waschwasser mit oxals. Ammoniak sich nicht mehr trübt, geglüht und nach dem Befeuchten mit etwas verdünnter Schwefelsäure nochmals zum Glühen erhitzt. Aus dem verdünnten Filtrat fällt man den Kalk mittelst oxals. Ammoniak. Hat man eine feste Verbindung von schwefels. Strontian und schwefels. Kalk, so wird dieselbe als feines Pulver mit der concentrirten Lösung von schwefels. Ammoniak (unter Zusatz von etwas Ammoniak) gekocht.

Thonerde.

Bei der volumetrischen Bestimmung der Thonerde (im Alaun, der schwefels. Thonerde u. s. w.) nach dem von Mohr (1) angegebenen Verfahren, aber mit Anwendung von Kali statt des Ammoniaks, fanden E. Erlenmeyer und G. Lewinstein (2), dafs, obwohl die Resultate denen der Gewichtsanalyse um so näher kommen, je verdünnter die Alaunlösung genommen wird, dennoch die gebildete basisch-schwefels. Thonerde auch beim Kochen nicht vollständig zersetzt werde. Sie empfehlen nun, um die Bildung der basisch-schwefels. Thonerde ganz zu vermeiden, die Alaunlösung durch einen Ueberschufs von Chlorbaryum zu zersetzen und die volumetrische Bestimmung vorzunehmen, ohne den schwefels. Baryt abzufiltriren. Um zu ermitteln, ob ein Thonerdesalz (z. B. schwefels. Thonerde) freie Säure enthält, benutzen Erlenmeyer und Lewinstein die Beobachtung, dafs ein neutrales Thonerdesalz mit einem Ueberschufs von feuchtem phosphors. Magnesia-Ammoniak gekocht eine neutrale, bei

(1) Lehrb. d. chem.-analyt. Titrirmethode I, S. 358. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 572; J. pr. Chem. LXXXI, 254; Dingl. pol. J. CLVIII, 126; Arch. Pharm. [2] CIV, 275; Chem. Centr. 1860, 942; Rép. chim. pure III, 231.

Anwesenheit freier Säure aber eine sauer reagirende Flüssigkeit giebt.

Trennung der Thonerde von alkalischen Erden.

Nach H. Rose (1) gelingt die Trennung der Thonerde (und des Eisenoxyds) von Kalk und Magnesia (und auch von Manganoxydul, aber nicht von Zinkoxyd) sehr genau, wenn man die mit Ammoniak übersättigte Lösung dieser Oxyde in schwachem Sieden erhält, bis aller Ammoniakgeruch verschwunden ist, und dann erst filtrirt. Auch bei ungehindertem Luftzutritt oder bei Anwendung von nicht ganz kohlensäurefreiem Ammoniak ist dann die abgeschiedene Thonerde (oder Eisenoxyd) stets kalkfrei, vorausgesetzt, dafs die Lösung so viel Ammoniaksalz enthält, dafs der etwa gefällte kohlens. Kalk beim Kochen gelöst werden kann. Von Magnesia enthält der Niederschlag nur ganz unbedeutende Spuren. Ist die gefällte Thonerde, wie dies zuweilen stattfindet, so gelatinös, dafs sie nicht gut ausgewaschen werden kann, so läfst man sie auf dem Filter und im Trichter in gelinder Wärme so weit trocknen, dafs sie beim Drücken das Papier eben noch benetzt; das Auswaschen gelingt dann leicht und vollkommen mittelst heifsen Wassers. Die gallertartige, in der Siedehitze gefällte Thonerde ist stets etwas schwerlöslich in Salzsäure; das so erhaltene Eisenoxyd ist dagegen nie gallertartig und immer leicht mit heifsem Wasser auszuwaschen. — Bei Trennungen von Thonerde und Manganoxydul nach dem vorstehenden Verfahren versetzt man die Lösung mit etwas Salmiak, erhitzt dann zum Sieden und fügt dann erst Ammoniak zu; nach dem Kochen bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs kann die alles Mangan als Oxydulsalz enthaltende Lösung bei Luftzutritt abfiltrirt werden. Enthält die Lösung neben viel Manganoxydul Eisenoxyd, so wird stets etwas Manganoxyd mitgefällt und in diesem Fall ist die Trennung in der Art zu wiederholen, dafs man (wie bei der Scheidung von Thonerde und Manganoxydul) das Ammoniak erst dann

(1) Pogg. Ann. CX, 292; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 620; Rép. chim. pure II, 454.

Trennung der Thonerde von alkalischen Erden.

zufügt, wenn die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt ist. Die Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul kann indessen eben so gut durch Kochen nach Zusatz von essigs. Alkali oder mittelst bernsteins. Ammoniaks bewirkt werden, nach welchen beiden Methoden auch Eisenoxyd und Zinkoxyd am Besten geschieden werden. — Enthält eine Lösung neben viel Thonerde (oder Eisenoxyd) wenig Kalk und Magnesia, und handelt es sich nur um rasche Bestimmung der beiden letzteren Basen, so kann man aus der mit Weinsäure versetzten, dann mit Ammoniak übersättigten Flüssigkeit den Kalk als oxals. Salz, dann die Magnesia als phosphors. Ammoniak-Magnesia (zuletzt auch das Eisenoxyd mittelst Schwefelammonium) ausfällen. — Zur Trennung des Manganoxyduls von der Magnesia empfiehlt Rose (statt der stets unvollständigen Fällung des ersteren Oxyds mittelst Schwefelammonium), durch die verdünnte und mit essigs. Natron versetzte Lösung in der Wärme Chlorgas zu leiten, die rothe Flüssigkeit dann mit Ammoniak (bei Anwesenheit von viel Magnesia unter Zusatz von Salmiak) zu übersättigen und bis zur Verjagung des Ammoniaks zu kochen. Das Mangan ist dann alles als Manganoxyd gefällt. In gleicher Weise geschieht auch die Scheidung des Manganoxyduls vom Kalk. Hat man, wie dies bei Analysen von Silicaten häufig vorkommt, Thonerde (Eisenoxyd) von Manganoxydul, Magnesia und Kalk zu trennen, so oxydirt man zweckmäfsig, nach Rose, die verdünnte Lösung mit Chlorgas, übersättigt mit Ammoniak und trennt durch Kochen Thonerde (Eisenoxyd) und Manganoxyd von Magnesia und Kalk. Erstere werden dann in heifser Salzsäure gelöst und nach der Uebersättigung mit Ammoniak, wie oben angegeben, durch Kochen die Thonerde vom Manganoxydul getrennt.

Aufschliefsen.

Alex. Mitscherlich (1) hat einige Beiträge zur ana-

(1) J. pr. Chem. LXXXI, 108; Arch Pharm. [2] CIV, 20; im Ausz. Rép. chim. pure III, 225.

Aufschliefsen

lytischen Chemie veröffentlicht, welche verbesserte Aufschliefsungsmethoden von Mineralien enthalten. Alaunstein, der nur schwierig und stets unvollständig von concentrirter Salzsäure aufgeschlossen wird, löst sich am leichtesten (nach 2 bis 3 Minuten) in 12 Th. kochender Schwefelsäure, welche auf 8 Th. Säure 1 Th. Wasser enthält; auch verdünntere Schwefelsäure löst denselben bei einstündigem Erhitzen in einer verschlossenen Glasröhre auf 210°; dasselbe bewirkt gewöhnliche Salzsäure bei zweistündigem Erhitzen auf 200°, welch letzteres Verfahren vorzuziehen ist, da hierbei Kali, Thonerde und Schwefelsäure durch eine Analyse bestimmbar sind. Geglühte Thonerde oder geglühtes Eisenoxyd lösen sich am besten und schnellsten in dem 16 fachen Gewicht einer siedenden Mischung von 8 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Wasser, und feingeschlämmter Korund bei einstündigem Erhitzen auf 210° mit dieser Mischung in einem verschlossenen Glasrohr. Zum Aufschliefsen von Feldspath versetzt man am besten 1 Grm. desselben der Reihenfolge nach mit 40 CC. Wasser, 7 CC. Salzsäure von 25 pC. und 3½ CC. Flufssäure und erhitzt nahe bis zum Kochpunkt, wo er (gut geschlämmt) nach 3 Minuten vollständig gelöst ist; man fügt dann 4 CC. Schwefelsäure zu, filtrirt den entstehenden weifsen Niederschlag von schwefels. Baryt (1) ab und verdampft das Filtrat, bis keine Flufssäure mehr entweicht. 1 Grm. sehr fein geschlämmter Hornblende löste sich nach 10 Minuten beim Erhitzen auf 100° mit einer Mischung von 40 CC. Wasser, 24 CC. Salzsäure und 10 CC. Flufssäure. 0,250 Grm. geschlämmten Glimmers zersetzten sich erst vollständig bei viertelstündigem

(1) In mehreren Feldspathen entdeckte auf dem oben angegebenen Wege Alex. Mitscherlich (auch Pogg. Ann. CXI, 351) einen Gehalt an Baryt, so in dem Feldspath von Hohenfels in der Eifel 1,37 pC., in dem von Rieden 2,33 pC., in dem von Kempenich 0,79 pC., in dem von Rockesckill 1,37 pC. und in dem Adular vom Gotthard 0,45 pC.

Aufschliefsen. Erhitzen mit 20 CC. Wasser, 10 CC. Salzsäure und 5 CC. Flufssäure in einer bedeckten Schale auf nahe 100°, unter Ersatz der verdampfenden Flüssigkeit. 0,100 Grm. sehr fein geschlämmten Turmalins lösten sich vollständig erst nach $1^3/_4$ stündigem Erhitzen auf 100° mit 5 CC. Flufssäure und 10 CC. concentrirter Salzsäure, unter Zugiefsen von weiteren 5 CC. der letzteren Säure. Enthalten diese Mineralien viel Kalk, so scheidet sich eine in Säuren sehr schwer lösliche Verbindung aus, welche durch Erhitzen unter Zusatz von Schwefelsäure zersetzt werden mufs. Weifser Glimmer (fein gespalten) und Hornblende (geschlämmt) lösen sich bei zweistündigem Erhitzen mit 2 Th. Wasser und 6 Th. Schwefelsäure in zugeschmolzenen Glasröhren auf 200° vollständig auf, gut geschlämmter Turmalin bis auf einen unbedeutenden Rest (1). Bei zweistündigem Erhitzen mit 6 Th. Schwefelsäure und 2 Th. Wasser in Glasröhren auf etwa 210° werden, nach Mitscherlich's Versuchen, die nachstehenden Mineralien in feingeschlämmtem Zustande theils vollständig, theils unter Zurücklassung eines kleinen Restes zerlegt : Spinell (rother von Ceylon), Chromeisenstein, Hercinit (von Ronsberg), Ceylonit (von Annily), Kreittonit (von Bodenmais), Automolit (von Fahlun), Tantalit, Titaneisen, Diopsit (aus Schweden), Asbest, thonerdehaltiger Augit, Spodumen, thonerdehaltige Hornblende, Pyrop (von Meronitz in Böhmen), Talk, Chlorit, Beryll, Oligoklas (von Ytterby), Petalit und Cordierit. Alle die Mineralien, welche unter den angeführten Kieselsäure enthielten, zersetzten sich schon theilweise bei kurzem Erhitzen mit

(1) Da bei dieser Aufschliefsungsmethode das Eisenoxydul nicht in Eisenoxyd übergeht, so lassen sich beide Oxyde (das Eisenoxydul durch übermangans. Kali) in solchen, durch Säuren bisher nicht aufgeschlossenen, Mineralien bestimmen. Im Glimmer und Turmalin fand Mitscherlich nur Eisenoxydul; in der Hornblende war der Gehalt an Oxyd und Oxydul verschieden, je nachdem die Hornblende mehr oder weniger verwittert war.

der Mischung in einem offenen Gefäfs; bei Zusatz von Flufssäure zur Schwefelsäure lösten sie sich in höchstens 3 Minuten.

Kieselsäure.

Um bei Ausziehung von löslicher Kieselsäure mittelst kohlens. Natrons aus unlöslichen Gemengen leicht zu erkennen, ob alle lösliche Kieselsäure entfernt ist, empfiehlt Al. Müller (1) die Fällbarkeit der letzteren durch Ammoniaksalze. Bei grofser Menge Kieselsäure im Verhältnifs zum kohlens. Natron gerinnt der erste Theil des Filtrats durch Zusatz von Salmiak; bei weniger Kieselsäure wird die Trübung schwächer und wenn das Filtrat vollkommen klar bleibt, so ist auch die Extraction der Kieselsäure beendet.

Verhalten von Metallsalzen zu Schwefelwasserstoff.

Delffs (2) macht darauf aufmerksam, dafs (aufser essigs. Zinkoxyd) auch essigs. Nickel-, -Kobalt- und -Eisenoxydul bei Gegenwart von freier Essigsäure durch Schwefelwasserstoff so vollständig gefällt werden, dafs in dem Filtrat Schwefelammonium keinen Niederschlag mehr erzeuge. Die Fällung trete unter den angegebenen Umständen nur sehr langsam ein, und das sich ausscheidende Schwefelmetall, namentlich Schwefel-Nickel und -Kobalt, bilde keine Flocken, sondern an die Gefäfswand sich anlegende Häute. Wendet man statt Essigsäure Ameisensäure an, so werden nur die Zinksalze gefällt.

Metalle als Schwefelmetalle zu bestimmen.

Nach Versuchen von H. Rose (3) sind mehrere der durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium ausfällbaren Metalle in der Form der Schwefelverbindungen eben so genau als in der der Oxyde und in verhältnifsmäfsig kurzer Zeit quantitativ bestimmbar. Schon Rivot (4) und früher noch Brunner (5) haben die Bestimmung des

(1) J. pr. Chem. LXXX, 118; Rép. chim. pure II, 329. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 4. — (3) Pogg. Ann. CX, 120; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 557; Chem. Centr. 1860, 583; Rép. chim. pure II, 391. — (4) Jahresber. f. 1854, 736. — (5) Jahresber. f. 1851, 635. Vgl. auch D. Forbes, Jahresber. f. 1853, 677.

Metalle als Schwefelmetalle zu bestimmen.

Kupfers als Halbschwefelkupfer Cu_2S vorgeschlagen, und zwar empfiehlt Brunner, wie H. Rose, das Erhitzen des Schwefelmetalls im Wasserstoffstrom. Rose leitet getrocknetes (luftfreies) Wasserstoffgas über das im Porcellan- oder Platintiegel rothglühende Schwefelmetall und läſst dann letzteres im Wasserstoffstrom vollständig erkalten. Der Tiegel ist mit einem in der Mitte durchlöcherten Deckel von Platin bedeckt, durch welchen eine dünne Röhre von Porcellan oder von Platin bis nahe auf den Boden des Tiegels reicht. — Schwefelmangan, die verschiedenen Oxyde des Mangans oder auch schwefels. Manganoxydul werden, nach dem Bestreuen mit etwas Schwefelpulver, im Wasserstoffstrom geglüht, bis der Tiegelinhalt schwarz geworden ist; aus dem Gewicht des Schwefelmetalls, MnS, berechnet man die Menge des Mangans. In derselben Weise verfährt man mit Schwefeleisen, den Oxyden dieses Metalls und mit schwefels. Eisenoxydul; das rückständige Schwefeleisen, FeS, muſs im Gasstrom zum starken Rothglühen erhitzt werden. Zinkoxyd, kohlens. und schwefels. Zinkoxyd verwandeln sich unter diesen Umständen in Schwefelzink, ZnS; dieselben müssen jedoch, damit sich nicht etwas Zink verflüchtige, mit einem Ueberschuſs von Schwefel gemengt werden. Kobalt ist nach diesem Verfahren nicht bestimmbar, da sich beim Glühen von Schwefelkobalt im Wasserstoffstrom je nach der Temperatur Schwefelungsstufen von verschiedener Zusammensetzung (CoS_2, Co_2S_3, CoS und bei Weiſsglühhitze selbst Co_2S) bilden. Dasselbe gilt für das Nickel und, da das Schwefelcadmium im Wasserstoffstrom flüchtig ist, auch für das Cadmium. Schwefelblei läſst sich dagegen leicht als solches bestimmen, wenn man es nach dem Verbrennen des Filtrums mit etwas Schwefel gemengt in ziemlich starker Rothglühhitze im Wasserstoffgas glüht, bis es ganz krystallinisch geworden ist. Da das Schwefelwismuth sich beim Erhitzen für sich und noch leichter in einer Atmosphäre von Wasserstoff reducirt, so muſs die Bestim-

Metalle als Schwefelmetalle zu bestimmen.

mung des Wismuths auf gewöhnlichem Wege oder durch längeres Schmelzen des Schwefelwismuths mit 5 Th. Cyankalium (1) ausgeführt werden. Durch Schwefelwasserstoff gefälltes Schwefelkupfer, Kupferoxyd und Kupferoxydul, schwefels. Kupferoxyd und andere Kupferoxydsalze verwandeln sich, mit Schwefelpulver gemischt und im Wasserstoffgas geglüht, vollständig in Halbschwefelkupfer Cu_2S; diese Bestimmungsform des Kupfers ist zweckmäſsiger, als die des schwer auswaschbaren Oxyds. Das bei 100° sich nicht verändernde gefällte Schwefelsilber kann als solches gewogen werden; beim Glühen im Wasserstoffstrom verwandelt es sich sehr leicht in Metall, und diese Reduction empfiehlt Rose für die Fälle, wo dem Schwefelsilber Schwefel beigemengt ist. Auch das aus Oxydsalzen gefällte Schwefelquecksilber kann bei 100° getrocknet zur Bestimmung des Metalls benutzt werden; um dasselbe, wenn es nicht rein ist, behufs der Bestimmung des Quecksilbers aufzulösen, wird es nach Rose zweckmäſsig sammt dem Filtrum mit verdünnter Kalilauge übergossen und in gelinder Wärme mit Chlor behandelt. Aus einer ätzendes oder kohlens. fixes Alkali enthaltenden Lösung wird das Quecksilber durch Schwefelammonium nur unvollständig gefällt. Uranoxydul verändert sich beim Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom nicht im geringsten; Uranoxyd verwandelt sich dabei in Uranoxydul.

Auffindung von Metallgiften mittelst des electr. Stroms. Arsen.

Ch. L. Bloxam (2) empfiehlt, ähnlich wie früher Gaultier de Claubry (3), die Anwendung des electrischen Stromes zur Auffindung giftiger Metalle in Gemengen, welche organische Substanzen enthalten. Der von ihm zur Nachweisung des Arsens angewendete Apparat besteht aus einer etwa 4 Cubikzoll fassenden Glasglocke, welche unten durch ein (mit Platindraht befestigtes) Diaphragma von vegetabilischem Pergament geschlossen ist.

(1) Jahresber. f. 1858, 669. — (2) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 12; im Ausz. Rép. chim. appliquée II, 157. — (3) Jahresber. f. 1850, 602.

Auffindung von Metallgiften mittelst des electr. Stroms. Arsen.

Der im Tubulus der Glocke befindliche Kork trägt neben einer gebogenen Glasröhre einen mit dem negativen Pol einer Grove'schen Batterie communicirenden Platindraht, an dessen innerem gekrümmtem Ende ein Platinblech hängt. Die Glocke steht in einem kleinen, verdünnte Schwefelsäure enthaltenden Cylinder; das zwischen Cylinder und Glocke in die Säure tauchende Platinblech ist mit dem positiven Pol in Verbindung. Bringt man mittelst einer Pipette die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit nebst etwas Alkohol (zur Verhütung des Schäumens) in die Glocke, so zeigt sich in einer schwer schmelzbaren glühenden Röhre, durch welche das sich entwickelnde Wasserstoffgas geleitet wird, noch ein deutlicher Arsenspiegel, neben einem schwachen Ring von arseniger Säure und Arsengeruch, wenn nur $^1/_{1000}$ Gran arseniger Säure zugegen ist. Zur Nachweisung des Arsens in Nahrungsstoffen oder in Gemengen mit organischen Substanzen behandelt Bloxam dieselben mit Salzsäure und etwas chlors. Kali, erwärmt das verdampfte Filtrat mit einigen Tropfen einer Lösung von saurem schwefligs. Natron bis zum Verschwinden des Geruchs und bringt dann die verdünnte Flüssigkeit nebst etwas Alkohol in den obigen Apparat. — Um aufser Arsen auch andere Metalle (Antimon, Kupfer, Quecksilber, Wismuth und Zink) zu erkennen, wascht man das Platinblech des negativen Pols, nach einstündiger Wirkung des Stroms, zuerst mit Wasser ab und behandelt es dann heifs mit verdünntem Schwefelammonium. Bei Anwesenheit von Antimon bleibt beim Verdunsten dieser Lösung in einem Uhrglas orangerothes Schwefelmetall. Erhitzt man das neuerdings abgewaschene Platinblech mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure (der man zur Lösung von Schwefelquecksilber einen Tropfen Salzsäure zufügt), so lassen sich in der verdampften Flüssigkeit die genannten Metalle auf gewöhnlichem Wege leicht erkennen. Durch die Anwesenheit des Quecksilbers wird die Nachweisung des Arsens auf obigem Wege verhindert. — In einer weiteren

Auffindung von Metallgiften mittelst des electr. Stroms. Arsen.

Mittheilung (1) zeigt Bloxam, in welcher Weise auch die Arsensäure in Arsenwasserstoff verwandelt und wie die Störungen bei Anwesenheit von Quecksilber oder Antimon umgangen werden können. Der oben beschriebene Apparat wird zu diesem Zweck mit einer Trichterröhre versehen und die Platindrähte werden durch breite Streifen von Platinblech ersetzt. Gießt man durch die Trichterröhre in die das Arsen als Arsensäure enthaltende Zersetzungszelle einige Tropfen wässeriger schwefliger Säure oder besser Schwefelwasserstoffwasser, so entwickelt sich nun Arsenwasserstoff und in der engen Reductionsröhre bildet sich unmittelbar hinter der erhitzten Stelle ein gelbgrüner Ring von Schwefelarsen und etwas weiter entfernt ein Arsenspiegel. Bei Anwendung von überschüssigem Schwefelwasserstoff entsteht in der Röhre auch ein vom Schwefelarsen durch seine hellere Farbe und Unlöslichkeit in kohlens. Ammoniak leicht zu unterscheidender Absatz von Schwefel. Enthält die zu untersuchende Lösung nur Antimon, so bildet sich nach dem Schwefelwasserstoffzusatz in der Reductionsröhre keine Spur Schwefelantimon; enthält sie gleichzeitig neben Arsen Antimon oder Quecksilber, so sind diese Metalle ohne allen störenden Einfluß auf die Bildung des Rings von Schwefelarsen oder des Arsenspiegels in der Röhre. Auch bei Aufsuchung des Arsens vermittelst des Apparats von Marsh ist dieses Verhalten mit Vortheil anwendbar; nur muß in diesem Fall die das Arsen als Arsensäure enthaltende Lösung *kalt* mit Schwefelwasserstoff gefällt und von dem Schwefelantimon abfiltrirt werden, sofern letzteres sich sogleich, mit Zink und Schwefelsäure in Berührung, umsetzt. Bloxam überzeugte sich, daß das mittelst (arsenhaltigem) Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure bereitete Schwefelwasserstoffgas arsenhaltig ist und in einer rothglühenden Röhre

(1) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 338; Pharm. J. Trans. [2] II, 528.

nach 10 bis 15 Minuten nahe an der erhitzten Stelle einen Ring von Schwefelarsen absetzt. Gewaschenes Schwefelwasserstoffgas, aus Schwefelantimon mittelst Salzsäure entwickelt, ist arsenfrei.

A. S. Taylor (1) hat seine Erfahrungen bezüglich der Aufsuchung und Erkennung des Arsens und Antimons nach verschiedenen Methoden ausführlich beschrieben.

Trennung von Arsen und Antimon.

Eine der zweckmäfsigeren Scheidungsmethoden des Arsens vom Antimon beruht nach A. W. Hofmann (2) auf dem Verhalten des Arsen- und Antimonwasserstoffs zu salpeters. Silber. Ersterer bildet hierbei arsenige Säure, welche sich löst; der Antimonwasserstoff geht in Antimonsilber, Ag_3Sb, über, welches in Wasser unlöslich ist. Die arsenige Säure läfst sich dann leicht erkennen durch Zusatz von Ammoniak, wenn überschüssiges Silber vorhanden ist, oder durch Schwefelwasserstoff, nach Ausfällung des Silbers. Es ist nach diesem Verfahren schwieriger, kleine Mengen von Antimon neben viel Arsen zu finden, da dann das Antimonsilber mit viel metallischem Silber gemengt ist. Behandelt man diesen Niederschlag mit Salzsäure, so löst sich neben dem Antimon eine kleine Menge Chlorsilber, genügend aber, um die mit Schwefelwasserstoff erzeugte Fällung so dunkel zu färben, dafs die Anwesenheit des Antimons verdeckt wird. Man umgeht dies leicht, wenn man das Gemenge von Silber und Antimonsilber, nach dem völligen Entfernen der arsenigen Säure durch kochendes Wasser, mit Weinsäure auskocht, wodurch das Antimon allein aufgelöst wird. Die Lösung giebt dann den characteristischen orangerothen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. In einer Lösung, welche auf 1 Th. Antimon

(1) Pharm. J. Trans. [2] II, 261, 310, 377, 411, 468 u. 508. Vgl. Odling, daselbst 475. — (2) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 79; Chem. News II, 159; Ann. Ch. Pharm. CXV, 287; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 607; Dingl. pol. J. CLIX, 134; J. pr. Chem. LXXXII, 464; Chem. Centr. 1860, 1018; Rép. chim. pure III, 60.

199 Th. Arsen, oder umgekehrt auf 1 Th. Arsen 199 Th. Antimon enthält, läfst sich das Antimon in dieser Weise, selbst wenn nur 5 Milligrm. davon vorhanden sind, mit Leichtigkeit nachweisen. Zur Auflösung der Schwefelverbindungen des Antimons und Arsens ist der Salzsäure möglichst wenig Salpetersäure zuzufügen, da letztere der Entwickelung der Wasserstoffverbindungen sehr hinderlich ist.

Antimon.

R. Schneider (1) beschreibt ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Antimons, welches sich darauf gründet, dafs 1 Aeq. Schwefelantimon bei der Behandlung mit kochender Salzsäure genau 3 Aeq. Schwefelwasserstoff entwickelt. Letzterer wird in verdünntem Ammoniak aufgefangen und mittelst einer titrirten Jodlösung bestimmt. Zur Ausführung des Verfahrens wird das aus weinsäurehaltiger Lösung ausgefällte Schwefelantimon auf dem Filtrum gut ausgewaschen und dann sammt dem Filtrum in einem Kölbchen mit Gasleitungsröhre, ähnlich wie es von Bunsen (2) für solche Zwecke vorgeschrieben ist, mit Salzsäure in der Wärme zersetzt. Die als Vorlage dienende, im Halse kugelförmig erweiterte Retorte ist mit luftfreiem, 30 bis 50 CC. wässeriges Ammoniak enthaltendem Wasser angefüllt. Nach dem Erkalten wird der Inhalt der Retorte je nach der Menge des angewendeten Schwefelantimons mit luftfreiem Wasser auf $^1/_2$ bis 1 Liter verdünnt, und dann ein gemessener Theil dieser Flüssigkeit in nochmals verdünntem Zustande, nach schwachem Ansäuern mit Schwefelsäure, mittelst Jodlösung und Stärkelösung titrirt. Bezeichnet man mit a die einem CC. Jodlösung entsprechende Menge Schwefelwasserstoff, mit t die Zahl der verbrauchten CC. Jodlösung, so ergiebt sich der Werth für Antimon

(1) Pogg. Ann. CX, 634; Phil. Mag. [4] XX, 342; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 82; Rép. chim. pure III, 140. — (2) Jahresber. f. 1853, 625.

Antimon.

$x = \frac{Sb}{3\,HS}$. at. — Die Ermittelung des Schwefelwasserstoffs wird noch genauer, wenn man das in demselben Apparat entwickelte Gas in 50 bis 200 CC. einer neutralen oder schwach alkalischen Lösung von arsenigs. Natron auffängt und den Rest der arsenigen Säure mittelst Jodlösung zurückmifst. Die Lösung des arsenigs. Natrons enthält im CC. etwa 0,005 bis 0,006 Grm. arseniger Säure und ist mit einer Jodlösung von bekanntem Gehalt am besten in der Art verglichen, dafs man einer bestimmten Menge der Arseniklösung zuerst einige Tropfen Salzsäure, bis zur sauren Reaction, dann zweifach-kohlens. Natron im Ueberschufs, etwas Stärkelösung und endlich Jodlösung zusetzt. Durch das mit dem Schwefelwasserstoff in die Vorlage übergehende salzs. Gas wird die Lösung bald sauer und es scheidet sich Schwefelarsen ab. Nach dem Erkalten wird der Inhalt der Vorlage mit etwas Weinsäure versetzt, bis zu einem bestimmten Volum verdünnt und dann nach dem Filtriren in einem abgemessenen Theil, nach Uebersättigung mit zweifach-kohlens. Natron, der Gehalt an arseniger Säure durch Jodlösung bestimmt. Bezeichnet man das der angewendeten Arsenlösung entsprechende Volum Jodlösung mit V, das der Arsenlösung nach stattgehabter Destillation entsprechende Volum Jodlösung mit v und die in 1 CC. der Jodlösung enthaltene Jodmenge mit a, so ist die gesuchte Antimonmenge $x = \frac{Sb}{2\,J}\,(V - v)\,a$.

Wolframsäure.

F. A. Bernoulli (1) bestimmt die Wolframsäure quantitativ in nachstehender Weise. In Wasser unlösliche Wolframverbindungen werden mit kohlens. Natron im Platintiegel geschmolzen, die Masse mit Wasser behandelt und die noch heifse Lösung mit Essigsäure neutralisirt,

(1) In der S. 152 angef. Abhandl.

Wolframsäure.

wo sich vorhandene Kieselsäure vollständig ausscheidet. Das Filtrat wird dann mit essigs. Bleioxyd versetzt, das niedergefallene krystallinische wolframs. Bleioxyd, PbO, WoO_3, vollkommen mit heifsem Wasser ausgewaschen und dann sammt dem Filter bis zur völligen Lösung der Wolframsäure ($^1/_2$ Stunde) mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium digerirt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung wird in einer Platinschale unter Zusatz von Salpetersäure verdampft und der Rückstand nach längerem Glühen als Wolframsäure gewogen. Ist Niobsäure vorhanden, so wird die mit Salpetersäure nahe zur Trockne verdampfte Masse nochmals in verdünntem Ammoniak gelöst, wo die durch essigs. Bleioxyd ebenfalls fällbare Niobsäure zurückbleibt. Einen Kieselsäuregehalt der letzteren entfernt man durch Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure. In Wasser lösliche wolframs. Salze fällt man unmittelbar mit essigs. Bleioxyd und verfährt dann wie oben angegeben.

Analyse von Gufseisen u. Stahl.

E. Mulder (1) bespricht in einer längeren Abhandlung die Methoden zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Gufseisen. Er überzeugte sich, dafs ein Gemenge von chroms. Bleioxyd und chlors. Kali, wie es von Regnault für diesen Zweck angewendet wird, nur in dem Fall beim Erhitzen Chlor entwickelt, wenn das chlors. Kali im Ueberschufs vorhanden ist; es bilde sich alsdann chlors. Bleioxyd, welches sich unter Freiwerden von Chlor zersetze. Mulder verfährt in folgender Weise, da nach seinen Versuchen bei Anwendung von chlors. Kali und chroms. Bleioxyd nicht die ganze Kohlenstoffmenge des Gufseisens erhalten wird. Er füllt eine lange Verbrennungsröhre, an deren ausgezogenem Ende sich ein Asbestpfropf befindet, zu $^2/_3$ mit (in Sauerstoff ausgeglühtem) Sand; dann folgt ein Gemenge der Eisenfeile mit gepulvertem Bimsstein

(1) Scheik. Onderz. III deel, 1. stuk, 1; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 46; Rép. chim. appliquée III, 37.

Analyse von Gufseisen u. Stahl.

(welcher letztere vorher mit Schwefelsäure behandelt und im Sauerstoffstrom geglüht wurde), dann ein Asbestpfropf, eine Lage von Kupferoxyd und schliefslich wieder ein Asbestpfropf. Während des Versuchs wird langsam reines Sauerstoffgas durch die Röhre geleitet, indem man den Sand anfangs nur schwach erhitzt. Der Sand hat den Zweck, die Temperatur zu erhöhen und somit die Verbrennung zu befördern. Die Verbrennungsröhre ist mit einem Chlorcalciumrohr, mit einem Rohr, welches Bleihyperoxyd, einem anderen, welches mit Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstücke enthält und endlich mit zwei Röhren mit Natronkalk (1) in Verbindung gesetzt. Bei Anwendung dieses Verfahrens erhielt Mulder aus demselben Eisen 5,05 pC., bei stärkerem und längerem Erhitzen 5,13 bis 5,3 pC., bei einer nur zur Hälfte mit Sand gefüllten Röhre 4,42 pC. und nach Regnault's Methode nur 3,77 pC. Kohlenstoff.

H. Caron (2) beschreibt ein von H. Sainte-Claire Deville angewendetes Verfahren zur Abscheidung der Kohle aus Gufseisen. Es beruht darauf, dafs beim Erhitzen des Gufseisens in salzs. Gas sich alle Bestandtheile desselben mit Ausnahme der Kohle verflüchtigen. Das salzs. Gas, welches über das in einem Platinschiffchen befindliche und in einer Porcellanröhre zum Rothglühen erhitzte Gufseisen geleitet wird, mufs vorher zur Entfernung von allem Sauerstoff ein mit glühenden Kohlen gefülltes Porcellanrohr durchströmen. — Zur Bestimmung des Siliciums empfiehlt Caron, ein Gemenge von salzs. Gas und Luft über das rothglühende Eisen zu leiten, in welchem Fall nur Kieselerde im Platinschiffchen zurückbleibt. Enthält das Gufseisen Titan, Aluminium oder Calcium, so bleiben diese ebenfalls als Sauerstoff- oder Chlorverbindung bei

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 588. — (2) Compt. rend. LI, 938; Instit. 1860, 403; Dingl. pol. J. CLIX, 121; Chem. News III, 20; im Ausz. Rép. chim. pure III, 46; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 81.

der Kieselerde. Der Gehalt des Gufseisens an Silicium sei gröfser, als man bisher gefunden habe. Bezüglich des Stickstoffs vermuthet Caron, derselbe sei nicht mit Eisen oder Kohle, sondern mit Silicium oder mit Titan (als Stickstoffsilicium oder als Cyanstickstofftitan) verbunden in dem Gufseisen enthalten (vgl. den Bericht über technische Chemie).

Ueber die Bestimmung des Phosphors im Gufseisen vgl. S. 619 ff.

Eisen.

Nach R. Espenschied (1) zersetzt sich übermangans. Kali mit Jodkalium bei Gegenwart von Salzsäure nach der Gleichung : $Mn_2O_7, KO + 5KJ + 8HCl = 2MnCl + 5J + 6KCl + 8HO$, woraus sich ergiebt, dafs sich übermangans. Kali mittelst schwefliger Säure und Jodlösung quantitativ bestimmen läfst. Eine titrirte Jodlösung kann sehr bequem dazu benutzt werden, den Titer einer Chamäleonlösung festzustellen. Man hat zu dem Ende von letzterer nur eine Anzahl Cubikcentimeter aus der Bürette in eine mit Salzsäure versetzte Jodkaliumlösung abzutröpfeln und das dabei freigewordene, in dem überschüssigen Jodkalium gelöste Jod auf die bekannte Weise zu bestimmen. Nennt man A die Anzahl der angewandten CC. Chamäleonlösung, n die Anzahl der bis zur Entfärbung der Flüssigkeit zugesetzten Mafse schwefliger Säure, t' die Anzahl der bis zur Zerstörung der überschüssig zugesetzten schwefligen Säure erforderlichen CC. Jodlösung, t die Anzahl der zur Zerstörung von 1 Mafs schwefliger Säure erforderlichen CC. Jodlösung, α den Titer der Jodlösung, f das Gewicht des metallischen Eisens, welches durch 1 CC. Chamäleonlösung angezeigt wird, so ist

$$f = \frac{10\,Fe}{A\,.\,5\,J}\,.\,\alpha\,(nt - t').$$

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIV, 255; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXI, 398; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 636; Chem. Centr. 1860, 702; Rép. chim. pure II, 252.

Vergleichende Bestimmungen durch directe Prüfung mit abgewogenen Eisenmengen und durch Titriren mit Jodlösung gaben übereinstimmende Resultate.

Eisen und Mangan.

G. Bauck (1) hat Versuche über das Verhalten von Eisenoxydul- und Manganoxydulsalzen gegen kohlens. alkalische Erden angestellt, aus welchen sich ergiebt, dafs eine neutrale Lösung von Eisenchlorür oder schwefels. Eisenoxydul durch kohlens. Kalk oder -Baryt (und noch leichter durch $^3/_4$-kohlens. Magnesia) schon in der Kälte unter Ausfällung von Eisenoxydul (und -Oxyd) zum gröfseren Theil zersetzt wird. Aehnlich verhalten sich Manganoxydulsalze in neutraler Lösung. Anwesenheit von Chlorcalcium erschwert, Verdünnung der Lösung begünstigt die Fällung. Ist die Lösung des Eisenoxydulsalzes von Anfang an sauer, wenn auch nur von freier Kohlensäure, so wird nur ein sehr geringer Antheil des Eisenoxyduls durch kohlens. Kalk ausgefällt. Bei der Trennung des Eisenoxyduls und Manganoxyduls vom Eisenoxyd mittelst kohlens. Baryts hat man demnach darauf zu achten, dafs die Lösung sauer ist, dafs das Entweichen der Kohlensäure möglichst verhindert und das Abfiltriren beschleunigt wird. Der bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von kohlens. Eisenoxydul und -Kalk in kohlensäurehaltigem Wasser an der Luft sich bildende Niederschlag besteht zum gröfsten Theil aus Eisenoxydhydrat (nebst etwas Oxydul) und wenig kohlens. Kalk. Ersetzt man den kohlens. Kalk in der Lösung durch kohlens. Magnesia, so ist der Niederschlag fast ganz frei von letzterer. Bei der Behandlung einer neutralen Lösung von Chlorcalcium mit frisch gefälltem kohlens. Eisenoxydul löst sich keine Spur Eisen auf, und eben so enthält der bei Gegenwart von Chlorcalcium oder Chlormagnesium in einer Lösung von kohlens. Eisenoxydul in kohlens. Wasser entstehende Niederschlag nur Eisenoxyd, neben Spuren von Kalk und

(1) In der S. 634 erwähnten Schrift S. 52.

Eisenoxydul. Behandelt man dagegen eine Lösung von kohlens. Eisenoxydul in kohlensäurehaltigem Wasser mit einem Ueberschuſs von kohlens. Kalk, so enthält die Lösung nach einigen Tagen neben Eisen viel kohlens. Kalk. Eine gesättigte Lösung von kohlens. Kalk oder kohlens. Magnesia in kohlensäurehaltigem Wasser setzt, mit neutralem oxydfreiem Eisenchlorür vermischt, kohlens. Eisenoxydul ab, welches nur wenig von der alkalischen Erde enthält. — Kupferchlorid oder schwefels. Kupferoxyd wird, auch bei Anwesenheit von löslichen Kalksalzen, in neutraler oder saurer Lösung durch kohlens. Kalk oder Baryt schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zersetzt.

Mangan.

E. Lenssen (1) theilt eine volumetrische Methode zur Bestimmung des Manganoxyduls mit, welche sich darauf gründet, daſs eine stark alkalische überschüssige Lösung von Ferridcyankalium aus einem Manganoxydulsalz ein höheres Oxyd des Mangans, bei Gegenwart von Eisenchlorid Manganhyperoxyd (gemengt mit Eisenoxyd) ausfällt, während Ferrocyankalium in Lösung bleibt, welches nun mittelst übermangans. Kali bestimmt wird. Lenssen vermischt die saure Manganoxydullösung mit so viel Eisenchlorid, daſs sie auf 1 Aeq. Manganoxydul wenigstens 1 Aeq. Eisenoxyd enthält, und trägt diese Mischung in die siedende, mit Aetznatron stark alkalisch gemachte Lösung des Ferridcyankaliums ein. Nach dem vollständigen Erkalten wird die Lösung von dem braunschwarzen Niederschlag abfiltrirt, letzterer ausgewaschen und das auf ein bestimmtes Volum gebrachte Filtrat nach dem Ansäuern mittelst übermangans. Kali auf seinen Gehalt an Ferrocyankalium titrirt.

Trennung von Kobalt und Nickel.

Zur Trennung des Kobalts vom Nickel empfiehlt H. Rose (2) das Fischer-Stromeyer'sche Verfah-

(1) J. pr. Chem. LXXX, 408; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 78. — (2) Pogg. Ann. CX, 411; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 625; Rép. chim. pure III, 91.

Trennung von Kobalt und Nickel.

ren (1) als das genaueste. Die etwas verdampfte, mit Kali neutralisirte Lösung beider Oxyde wird mit einer concentrirten Lösung von salpetrigs. Kali vermischt, mit Essigsäure angesäuert und der nach 24 Stunden abfiltrirte Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von Chlorkalium oder schwefels. Kali ausgewaschen. Aus der salzs. Lösung desselben wird dann das Kobalt mittelst Kali gefällt. Die Wägung des zuerst mit essigs. Kali, dann mit Alkohol ausgewaschenen und bei 100° getrockneten Salzes hält Rose für weniger sicher, da sich das Salz beim Trocknen zersetze. Eine Auflösung des Nickeloxyduls, welches nach anderen bis jetzt beschriebenen Methoden von Kobalt getrennt wurde, zeigt stets noch einen mit salpetrigs. Kali nachweisbaren Kobaltgehalt. Das salpetrigs. Kali bereitet man am zweckmäſsigsten, nach Stromeyer, durch Schmelzen von Salpeter mit metallischem Blei. — Die von Gibbs (2) empfohlene Scheidung des Mangans von anderen, keine Hyperoxyde bildenden Metallen mittelst Bleihyperoxyd ist nach Rose's Angabe zwar zeitraubend, aber genau; sie ist auch anwendbar zur Trennung des Kobalts von Nickel oder von Zink. — Da das Schwefelnickel in gelbem, nicht aber in farblosem Schwefelammonium etwas löslich ist, so übersättigt Rose zur vollständigen Ausfällung des Nickels als Schwefelmetall die Lösung etwas mit Ammoniak und leitet dann bei möglichstem Luftabschluſs Schwefelwasserstoff ein, oder er versetzt die mit Schwefelwasserstoff vorher gesättigte neutrale oder saure Lösung mit Ammoniak. Das gefällte Schwefelnickel ist rasch abzufiltriren und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser zu waschen. Die Trennung des Kobaltoxyduls von Thonerde und Eisenoxyd durch Kochen der möglichst neutralen und mit essigs. Natron versetzten Lösung ist ganz genau; weniger vollständig aber ist die Scheidung

(1) Jahresber. f. 1855, 808. — (2) Jahresber. f. 1852, 728.

des Nickeloxyduls von Thonerde und Eisenoxyd auf diesem Wege. Die gefällten Oxyde enthalten, auch nach zweimaliger Wiederholung der Operation, etwas Nickeloxydul. Zur Trennung des Kobaltoxyduls von Magnesia oder Kalk kocht Rose die ammoniakalische und mit Schwefelammonium ausgefällte Flüssigkeit bis zur Verjagung des Ammoniaks, wodurch alle etwa gefällte Magnesia in Auflösung geht. Vor dem Filtriren wird die Lösung mit einigen Tropfen Schwefelammonium und Ammoniak versetzt. Vom Kalk können Nickel und Kobalt auch vermittelst verdünnter Schwefelsäure und Alkohol getrennt werden. Vom Alkohol fügt man nur so viel ($^1/_6$ bis $^1/_8$ Vol. der Lösung) zu, dafs wohl der schwefels. Kalk, aber nicht auch schwefels. Nickel- oder Kobaltoxydul gefällt werden.

Kupfer.

Fr. Field (1) bespricht ausführlich die verschiedenen volumetrischen Bestimmungsmethoden des Kupfers bezüglich ihrer Anwendbarkeit in gewissen Fällen. Er findet, dafs die Bestimmung des Kupfers mittelst Cyankalium in ammoniakalischer Lösung (ein Verfahren, welches nach Field zuerst [1851] von Parkes beschrieben und dann von C. Mohr (2) zur Ermittelung von Cyanverbindungen empfohlen wurde) genaue Resultate gebe, sofern doch zur endlichen Entfärbung von 1 At. Kupfer 2 At. Cyan erforderlich seien, obwohl die von Dufau (3) und Hilkenkamp (4) untersuchten intermediären Cyanverbindungen des Kupfers, neben zwei weiteren von Field beobachteten, dagegen sprechen. Die Beobachtung von Liebig (5), dafs die austretende Hälfte des Cyans mit Ammoniak Harnstoff und Oxalsäure bilde, läfst Field ebenfalls unberücksichtigt. Die Genauigkeit des Verfahrens wird nach Field's Versuchen nicht beeinträchtigt durch die Anwesenheit von Eisen, Blei, Wismuth, Antimon, Zinn, Chrom und Arsen,

(1) Chem. News I, 25, 61, 73; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXI, 428. — (2) Jahresber. f. 1855, 817. — (3) Jahresber. f. 1853, 402. — (4) Jahresber. f. 1856, 439. — (5) Jahresber. f. 1855, 818.

Kupfer. wohl aber durch Silber, Quecksilber, Zink, Nickel, Kobalt und Mangan. Ist Eisen und Arsen gleichzeitig vorhanden, so werden die Resultate fehlerhaft, sofern das arsens. Eisenoxyd in Ammoniak sich mit brauner Farbe löst; die Arsensäure ist dann (sammt dem Eisen) als Magnesiasalz auszufällen. Ist Eisenoxyd allein zugegen, so ist es zweckmäfsiger, dasselbe nicht abzufiltriren, sofern etwas Kupferoxyd beim Eisenoxyd bleibe und die Entfärbung der überstehenden Lösung doch deutlich beobachtbar ist. — Schliefslich beschreibt Field noch ein Verfahren zur Bestimmung des Kupfers, welches auf einem ähnlichen Princip wie das von E. O. Brown (1) empfohlene beruht. Die Lösung eines Kupferoxydsalzes wird bekanntlich durch Jodkalium unter Bildung von Kupferjodür und Ausscheidung von Jod gefällt; Kupferoxydulsalze bilden dagegen mit jodhaltigem Jodkalium lediglich Kupferjodür, indem auch das freie Jod gebunden wird, von dem der geringste Ueberschufs durch Stärke erkennbar ist. Zur Ausführung der Methode behandelt Field die (salpetersäurefreie) Lösung der Kupferverbindung mit schwefligs. Natron, entfernt alle schweflige Säure durch Kochen mit Salzsäure und versetzt die kalte Flüssigkeit mit etwas Stärkelösung, dann mit einer titrirten Lösung von Jod in Jodkalium bis zur bleibenden blauen Färbung. Field gesteht selbst, dafs diese Methode an Fehlerquellen leide, welche sie nicht zu einer empfehlenswerthen machen.

Die von Rivot (2) vorgeschlagene Bestimmungsmethode des Kupfers als Schwefelcyankupfer ist nach H. Rose (3) sehr genau. Die nur schwach saure Lösung wird zuerst mit schwefliger Säure gelinde erwärmt und dann mit Schwefelcyankalium vollkommen ausgefällt. Der erst nach längerem Stehen auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirte weifse Niederschlag wird nach dem Auswaschen

(1) Jahresber. f. 1857, 595. — (2) Jahresber. f. 1854, 736. — (3) In der S. 655 angef. Abhandl.

bei 100° getrocknet, oder auch in einem bedeckten Porcellantiegel unter Zusatz von etwas Schwefel (am sichersten in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas) geglüht und als Cu_2S gewogen. Das Schwefelcyankupfer ist indessen nicht vollkommen unlöslich; die Waschwasser werden durch Schwefelwasserstoff gelblich und durch Eisenchlorid schwach röthlich gefärbt. Das Kupferoxyd kann in dieser Weise von allen Basen (mit Ausnahme der Alkalien) getrennt werden, bei welchen auch die Scheidung mittelst Schwefelwasserstoff möglich ist, mit besonderem Vortheil aber vom Zinkoxyd und auch vom Cadmiumoxyd. Aus der vom Schwefelcyankupfer abfiltrirten Flüssigkeit wird das Zink wie gewöhnlich durch kohlens. Natron, das Cadmium durch Schwefelwasserstoff oder durch kohlens. Kali ausgefällt. — Die Fällung des Kupfers als Kupferjodür mittelst Jodkalium ist, nach Rose, ungenau, sofern eine nicht unbedeutende Menge desselben aufgelöst bleibe.

Trennung von Kupfer und Cadmium.

Aus einem Niederschlag, welcher neben Schwefelkupfer Schwefelcadmium enthält, läfst sich nach A. W. Hofmann (1) letzteres mit Leichtigkeit durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Säure auf 5 Th. Wasser) ausziehen; das Schwefelkupfer bleibt hierbei unverändert. Selbst wenn der Niederschlag auf 1000 Milligrm. Kupfer nur 1 Milligrm. Cadmium enthält, giebt das farblose Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser einen deutlichen gelben Niederschlag von Schwefelcadmium, während eine die Metalle in demselben Verhältnifs enthaltende und mit überschüssigem Cyankalium versetzte Lösung mit Schwefelwasserstoffgas nur eine gelbe Färbung und erst nach einiger Zeit eine Fällung gab. Da eine mit Cyankalium vermischte Auflösung von reinem Kupfer mit Schwefelwasserstoff sich

(1) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 78; Ann. Ch. Pharm. CXV, 286; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 606; Chem. Centr. 1860, 992; J. pr. Chem. LXXXII, 463; Rép. chim. pure III, 69.

ebenfalls gelb färbt, so ist erstere Reaction als empfindlicher vorzuziehen.

Zinn. Moissenet (1) bestimmt den Zinngehalt der Erze, indem er die letzteren, nach ihrer Behandlung mit Königswasser, mit Kohle reducirt und das in Salzsäure gelöste Metall mit Zink (welches an einem Kupferdraht in die Flüssigkeit eingesenkt ist) ausfällt. Das niedergeschlagene Zinn wird von dem Zink getrennt, in eine Porcellankapsel stark eingedrückt und unter einer Decke von Stearinsäure geschmolzen.

Blei. Die von Rivot, Beudant und Daguin (2) empfohlene Abscheidung des Blei's als Hyperoxyd mittelst Chlor wird nach H. Rose (3) am besten in der Art ausgeführt, dafs man in die (wenn nöthig mit kohlens. Natron neutralisirte) mit essigs. Natron versetzte und erhitzte Lösung Chlorgas einleitet. Das leicht an der Glaswand haftende Hyperoxyd wird zur Wägung entweder in Chlorblei oder in schwefels. Bleioxyd verwandelt, da es stets etwas Chlorblei oder schwefels. Blei enthält. Enthält die Lösung aufser Blei noch andere Metalle, selbst solche, welche, wie Kupfer, Cadmium, Zink, durch Chlor nicht in Hyperoxyde verwandelt werden, so ist die Ausfällung des Blei's auf obigem Wege unzulässig, da das gefällte Bleihyperoxyd stets mehr oder weniger von den Oxyden der genannten Metalle enthält. — Die Trennung des Bleioxyds von Kupfer-, Cadmium- und Zinkoxyd geschieht, nach Rose, am zweckmäfsigsten durch Ausfällung mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von nur so viel Alkohol ($^1/_6$ bis $^1/_8$ Vol. der Lösung), dafs wohl das schwefels. Bleioxyd, aber nicht die schwefels. Salze der anderen Oxyde darin unlöslich sind.

(1) Compt. rend. LI, 205; J. pharm. [3] XXXVIII, 194; Rép. chim. appliquée II, 290; Dingl. pol. J. CLVII, 452. Bezüglich der Neuheit des Verfahrens vgl. Levol in Rép. chim. appliquée III, 76; Moissenet daselbst 111; Levol daselbst 207. — (2) Jahresber. f. 1853, 630. — (3) In der S. 655 angef. Abhandl.

Nach Versuchen von Varrentrapp (1) ist es bei der Untersuchung von antimonreichen Bleilegirungen (Hartblei) zweckmäfsiger, die mit mehr reinem Blei legirte Probe in Salpetersäure zu lösen, als hierzu, wie Streng (2) empfiehlt, eine Mischung von Salpetersäure und Weinsäure anzuwenden. Die salpetersaure, alles Blei aber kein Antimon enthaltende Lösung sei nach gehöriger Concentration mit Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Weingeist auszufällen, und in dem Filtrat der Zink- und Eisengehalt zu bestimmen. Die Ermittelung des Zinks sei in vielen Fällen, wie bei Lettern und Stereotypplatten, von Wichtigkeit, da dasselbe nicht nur ungleichmäfsigen Gufs verursache, sondern auch die Oxydation an feuchter Luft sehr befördere.

Wismuth.

Die Ausfällung des Wismuths, behufs seiner Trennung von anderen Metallen, geschieht nach H. Rose (3) am zweckmäfsigsten als basisches Chlorwismuth, $BiCl_3 + 2BiO_3$. Dasselbe ist in verdünnter Salzsäure so unlöslich, dafs in dem Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff kein Wismuth mehr nachweisbar ist. Um das Wismuth in dieser Form abzuscheiden, wird die nicht zu viel freie Säure enthaltende (wenn nöthig deshalb vorher etwas verdampfte oder mit einem Alkali nahezu neutralisirte) Lösung nach dem Zusatz von Salzsäure mit so viel Wasser verdünnt, dafs keine Trübung mehr entsteht. Statt Salzsäure kann, wenn die Lösung viel freie Salpetersäure enthält, mit Vortheil auch eine Lösung von Chlornatrium verwendet werden. Das gefällte basische Chlorwismuth wird auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, mit Wasser vollständig ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Da bei längerem Waschen das Wasser dem Niederschlag etwas Chlor entzieht, so ist es sicherer, denselben durch Schmelzen mit Cyankalium, ähnlich wie das Schwefelwismuth (vgl. S. 644),

(1) Aus den Mittheilungen für den Gewerbeverein des Herzogthums Braunschweig 1860, 4 in Dingl. pol. J. CLVIII, 316. — (2) Jahresber. f. 1859, 683. — (3) In der S. 655 angef. Abhandl.

Wismuth. zu reduciren. Durch Wasserstoffgas ist das basische Chlorwismuth nicht ohne Verflüchtigung einer grofsen Menge von Chlorwismuth reducirbar. Bei Anwesenheit von Schwefelsäure enthält die gefällte Verbindung eine geringe Menge von basisch-schwefels. Wismuthoxyd. Dasselbe gilt für Phosphorsäure. Man bestimmt dann das Wismuth als Metall, nach der Reduction des Niederschlags mit Cyankalium. Die Fällung des Wismuths als basisches Chlorid eignet sich namentlich zur Scheidung von Kupfer, Cadmium, Kobalt oder Zink; sie ist dagegen nicht anwendbar zur Scheidung von Eisenoxyd oder Bleioxyd. Bleioxyd und Wismuthoxyd sind aber leicht in der Art zu trennen, dafs man die etwas verdampfte Lösung beider mit so viel Salzsäure versetzt, dafs alles Wismuthoxyd gelöst bleibt, was daran erkannt wird, wenn ein Theil der klaren Lösung durch einen Tropfen Wasser nicht getrübt wird. Man fügt dann verdünnte Schwefelsäure und nach einiger Zeit Alkohol (vom spec. Gew. 0,8) zu. Nach längerem Stehen wird filtrirt und das schwefels. Bleioxyd zuerst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Alkohol ausgewaschen. Aus dem Filtrat fällt man durch Verdünnen mit Wasser das Wismuth. Weniger genaue Resultate giebt die Scheidung der Chlorverbindungen beider Metalle mittelst wasserfreien Alkohols.

Quecksilber. Nach der Angabe von Attfield (1) sind die Niederschläge, welche in Quecksilberoxydul- oder Quecksilberoxydsalzen durch ein Alkali entstehen, nicht so unlöslich in dem gebildeten Alkalisalz, als man gewöhnlich annimmt. Versetzt man eine Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd oder Quecksilberoxydul mit Salpetersäure oder mit salpeters. Kupferoxyd, so erzeugt Ammoniak in dem Gemische keine Fällung mehr; die Amidverbindungen des Quecksilbers sind mehr oder weniger löslich in Ammoniaksalzen. Kali-

(1) Chem. News 1860, 181; Rép. chim. pure II, 218.

und Natronsalze zeigen dasselbe Verhalten, obwohl in geringerem Grade. Quecksilber.

F. C. Schneider (1) hat Versuche angestellt über die Fällbarkeit von Quecksilberoxydsalzen durch einige Reagentien und über die Nachweisbarkeit des Quecksilbers bei Gegenwart organischer Substanzen, in der Absicht, die Frage zum Abschlufs zu bringen, ob dieses Metall nach seiner arzneilichen Anwendung durch den Harn aus dem Organismus entfernt werde. Schwefelwasserstoff giebt mit Quecksilberchlorid noch sammelbare Niederschläge, wenn die Auflösung in 100 CC. 0,002, in 500 CC. 0,005, in 1500 CC. 0,010, in 2000 CC. 0,016 oder in 4000 CC. 0,020 Grm. HgCl enthält. Die Niederschläge bilden sich jedoch erst nach längerem Stehen. Ist das Quecksilberchlorid in Harn gelöst, so ist die Empfindlichkeit geringer, namentlich nach mehrtägigem Stehen oder Verdampfen mit chlors. Kali und Salzsäure. Es bilden sich alsdann selbst bei Anwesenheit von 0,020 bis 0,50 Grm. Quecksilberchlorid mit Schwefelwasserstoff nur schmutzig-gelbe Flocken, aber kein schwarzes Schwefelmetall. Enthält der Harn weniger als 0,100 Grm. Quecksilber, so ist dasselbe mittelst Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nicht sicher nachweisbar. Noch weniger gelingt die Nachweisung durch Verdampfen des Harns mit chlors. Kali und Salzsäure und Ausziehen des Rückstands mit Aether, selbst wenn der Harn in 1000 CC. 1 Grm. Quecksilberchlorid enthält. Die Anwendung von Alkohol statt des Aethers ist ebenfalls nicht empfehlenswerth. Am sichersten entdeckt man das Quecksilber nach Schneider mittelst des electrischen Stroms. Er bedient sich einer Smee'schen Säule von 6 Elementen, deren positiver Pol aus einem 4 Centim. langen und 1 Centim. breiten Platinblech, der negative Pol aus einem 1 Millim. dicken Golddrahte besteht, dessen Ende keulenförmig ver-

(1) Wien. Acad. Ber. XL, 239; im Ausz. Rép. chim. pure II, 290; J. pharm. [3] XXXVIII, 333.

Quecksilber. dickt ist. Man versichert sich, dafs der Golddraht nach Beendigung des Versuchs verquickt ist, indem man ihn sammt dem zusammengebogenen Leitungsdraht in einer ausgezogenen und am weiteren Ende zugeschmolzenen Glasröhre zum Glühen erhitzt. Bildet sich nach 5 Minuten in dem kälteren Theil der Röhre ein Anflug, so treibt man denselben durch Erhitzen in die ausgezogene Spitze und schmilzt dann die letztere in der Art ab, dafs ein Stück des weiteren Röhrentheils damit verbunden bleibt. Mittelst eines Glasfadens bringt man nun in die untere abgebrochene Spitze etwas Jod und schmilzt letztere wieder zu. Der Joddampf bildet nun mit dem Quecksilber in dem capillaren Theil der Röhre gelbe oder rothe sublimirbare Ringe von Jodquecksilber. Man kann in dieser Weise 0,001 Grm. Quecksilberchlorid in 500 CC. Flüssigkeit nachweisen; die Verquickung des Goldes wird aber erst sichtbar bei 0,005 Grm. HgCl in 1500 CC. Flüssigkeit. Da das Quecksilberchlorid ein schlechter Leiter ist, so mufs bei Anwesenheit kleiner Mengen von Quecksilber die Flüssigkeit angesäuert werden; enthält die Lösung viel Jodkalium, so ist es erforderlich, das Jod durch Verdampfen mit Schwefelsäure und etwas salpetriger Säure zu entfernen. Bei der Prüfung von Harn auf Quecksilber wird derselbe, ohne ihn zu verdampfen, mit etwas chlors. Kali und allmälig zugesetzter Salzsäure erwärmt, bis letztere keine dunklere Färbung mehr hervorruft. Schneider fand bei Anwendung seines Verfahrens, dafs der Harn von Syphilitischen, die nie oder vor längerer Zeit einer Mercurialcur unterzogen waren, kein Quecksilber enthält, aber während des innerlichen Gebrauchs von Mercurialpräparaten und selbst einige Tage nachher findet sich constant Quecksilber in demselben. Der Quecksilbergehalt des Harns wird nicht vermehrt, eher vermindert, wenn unmittelbar nach der Mercurialkur Jodkalium gegeben wird, was darauf hindeutet, dafs die Ausscheidung des Quecksilbers durch dieses Mittel nicht befördert wird.

Quecksilber.

Die beste Methode zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers beruht nach H. Rose (1) auf der Ausfällung als Quecksilberchlorür mittelst phosphoriger Säure in salzs. Lösung. Man kann hierzu die durch Zerfliefsen des Phosphors an feuchter Luft gebildete Säure verwenden. Ist die Lösung verdünnt, so fällt bei gewöhnlicher Temperatur nach 12 Stunden, bei gelindem Erwärmen rascher, selbst bei Anwesenheit von Salpetersäure alles Quecksilber als Chlorür nieder; erst beim Erhitzen über 60° bildet sich Metall. Das ausgefällte Chlorür wird auf einem gewogenen Filtrum mit heifsem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Auch die Trennung der Oxyde des Quecksilbers von Kupfer, Wismuth, Cadmium, Zink, Antimon und Arsen mittelst phosphoriger Säure bei Anwesenheit von Salzsäure (bei Antimon auch von Weinsäure) giebt genaue Resultate. Vom Bleioxyd trennt man das Quecksilberoxyd am besten mittelst Schwefelsäure und Alkohol und Auswaschen des gefällten schwefels. Bleioxyds mit schwachem, etwas Schwefelsäure enthaltendem Alkohol. Bei der Scheidung des Silbers vom Quecksilberoxyd ist zu beachten, dafs ersteres erst dann als Chlorsilber abgeschieden wird, wenn die Lösung so viel Salzsäure oder Chlornatrium enthält, dafs das Quecksilberoxyd sich in Chlorid verwandeln kann. Enthält eine Lösung von Quecksilberchlorid eine grofse Menge von Chlorkalium, Chlornatrium, schwefels. oder auch salpeters. Kali, so wird durch Kali wenig oder kein Quecksilberoxyd gefällt; auch erzeugt Schwefelammonium in der viel freies Kali enthaltenden Lösung keinen Niederschlag von Schwefelquecksilber; durch phosphorige Säure wird aber nach der Uebersättigung mit Salzsäure alles Quecksilber als Chlorür gefällt (2). In festen Quecksilberverbindungen bestimmt

(1) Pogg. Ann. CX, 529; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 751; Rép. chim. pure III, 141. — (2) Bei Anwesenheit von viel Salzsäure oder Chloralkalimetall wird, was für die empfohlene Bestimmungs-

Rose das Metall durch Erhitzen der mit Aetzkalk gemengten Verbindung in einer schwer schmelzbaren Röhre, in deren hinterem Ende etwas kohlens. Natron liegt, und Auffangen des Quecksilbers unter Wasser. Die Jodverbindungen des Quecksilbers, welche sich in dieser Weise nicht analysiren lassen, werden vollständig durch fein zertheiltes metallisches Kupfer zerlegt, wenn man sie, damit gemengt, in einer Röhre zum Rothglühen erhitzt und die Dämpfe über eine lange Schichte von Kupferdrehspänen leitet.

Silber.

A. Lipowitz (1) benutzt das Verhalten der blauen Jodstärke zu Silberlösungen als Indicator bei der volumetrischen Bestimmung des Silbers mittelst Chlornatrium. Alle Silbersalze entfärben in neutraler oder saurer Lösung, und selbst noch bei $^1/_{15000}$ Silbergehalt, sofort die blaue Jodstärke; die Entfärbung tritt aber nicht mehr ein, sowie durch Chlornatrium oder Salzsäure die letzte Spur des Metalls in Chlorsilber verwandelt ist. Er bringt in die Flüssigkeit, in welcher das Chlorsilber ausgefällt ist, kleine Stücke von Jodstärkeleinen (feine, zuerst mit verdünntem Kleister, dann mit einer Auflösung von Jod in Jodkalium getränkte und dann getrocknete Leinwand) und drückt dieselben nach dem Durchnässen an die Seitenwand des Glases. Bei einem Silbergehalt der Lösung von $^1/_{5000}$ entfärbt sich die Leinwand in $^1/_2$ Minute, bei $^1/_{10000}$ in 1 Minute. Lipowitz scheint die Versuche von Pisani (2) über das Verhalten verschiedener Metallsalze zu Jodstärke, sowie das von diesem Chemiker beschriebene, auf dieses Verhalten sich gründende Verfahren zur Bestimmung des Silbers und Chlors (3), sowie auch des Broms und Jods (4) nicht zu kennen; wenigstens erwähnt er derselben nicht. — Auch

weise des Eisenoxyduls mittelst Goldchlorid zu beachten ist, die Reduction des Goldes erst durch ein Uebermaſs von Eisenoxydulsalz oder Oxalsäure bewirkt. — (1) Dingl. pol. J. CLVII, 62. — (2) Jahresber. f. 1856, 669. — (3) Daselbst, 749, 751. — (4) Jahresber. f. 1857, 578.

Silber.

F. Field (1) beschreibt ein volumetrisches Verfahren zur Bestimmung des Silbers, welches auf dem durch Pisani beobachteten Verhalten von Silbersalzen zur Jodstärke beruht.

Nach Versuchen von Galloway (2) ist das von Mène (3) angegebene Verfahren zur Bestimmung des Silbers in Bleierzen (Behandeln derselben mit Salpetersäure, Uebersättigen mit Ammoniak und Fällung des Silbers als Chlorsilber durch Zusatz von Salzsäure) in der Art ungenau, dafs bei geringhaltigen Erzen nur etwa $^1/_4$ des durch Cupellation gefundenen Silbers erhalten werde.

Gold.

A. Bugatti (4) verfährt zur vollkommeneren Trennung des Silbers vom Gold bei Goldproben ähnlich wie Mascazzini (5). Er behandelt das cupellirte und dünn ausgewalzte Metall zuerst mit 15 CC. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. in gelinder Wärme und dann (nach dem Abwaschen mit heifsem Wasser bis Chlornatrium keine Trübung mehr zeigt) mit 2 CC. concentrirter Schwefelsäure in der Siedehitze während 5 bis 6 Minuten.

Ueber die Verflüchtigung nachweisbarer Mengen Gold und Silber beim Cupelliren, ferner über den Verlust an Gold bei Goldscheidungen, welcher in Folge der Löslichkeit kleiner Mengen dieses Metalls in salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure eintreten kann, hat G. H. Makins (6) Mittheilungen gemacht.

---

(1) Chem. News II, 17; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXII, 510. — (2) Aus dem Mining Journ. 1859, Nr. 1272 durch die berg- und hüttenmänn. Zeit. 1860, Nr. 22 in Dingl. pol. J. CLVI, 316. — (3) Jahresber. f. 1857, 598. — (4) Rép. chim. appliquée II, 288. — (5) Jahresber. f. 1857, 597. — (6) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 97; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 609; Dingl. pol. J. CLVIII, 418.

Elementaranalyse organischer Verbindungen.

L. Carius (1) hat gefunden, dafs organische Verbindungen beim Erhitzen mit Salpetersäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre vollkommen oxydirt werden können. Bei Anwendung von Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. erfolgt die Umwandlung in Kohlensäure und Wasser schon bei kurzem Erhitzen auf eine Temperatur, welche wenig über 100° liegt; bei Salpetersäure von 1,12 bis 1,2 spec. Gew. ist ein 1- bis 3 stündiges Erhitzen auf 120 bis 150° erforderlich. Naphtalin und Phenylalkohol verwandeln sich erst bei 6- bis 8 stündigem Erhitzen auf 150 bis 180° vollständig in Kohlensäure und Wasser. Carius gründet auf dieses Verhalten eine allgemein anwendbare und genaue Methode zur Bestimmung des Schwefels, Chlors und Phosphors in organischen Verbindungen. 0,15 bis 0,40 Grm. der Substanz werden mit möglichst wenig Luft in Glaskügelchen eingeschmolzen, deren beide Enden etwa 1 Millim. weit, sehr dünn im Glase und seitlich gekrümmt sind. Das so vorgerichtete Kügelchen wird in eine 10 bis 12 Millim. weite, an einem Ende rund zugeschmolzene Röhre von schwer schmelzbarem Glas gebracht und letztere etwa zur Hälfte mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gefüllt. Mit concentrirterer Säure finden leichter Explosionen statt, bei verdünnterer ist längeres Erhitzen und höhere Temperatur erforderlich. Die Menge der Säure richtet sich nach der Menge des Sauerstoffs, welchen die Substanz aufnehmen kann; sie schwankt vom 20- bis 60-fachen Gewicht der letzteren. Die Glasröhre wird nun am oberen Ende zu einem dickwandigen Capillarrohr ausgezogen, die Säure zum Sieden erhitzt und nach Austreibung aller Luft das Capillarrohr zugeschmolzen. Nach dem Erkalten schüttelt man das Rohr, bis die Spitzen

(1) Ann. Ch. Pharm. CXVI, 1; im Ausz. Verhandl. d. naturhist. med. Vereins zu Heidelberg II, 49; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 757; Chem. Centr. 1860, 1002; Ann. chim. phys. [3] LX, 497; Rép. chim. pure III, 95.

des Kügelchens so weit abgebrochen sind, dafs an beiden Enden Oeffnungen von etwa 1 Millim. Weite entstanden sind, so dafs die Salpetersäure leicht in das Kügelchen eintreten kann. Die Röhre wird nun in ein eisernes, an einem Ende geschlossenes Rohr gebracht, letzteres schräg in einen als Luftbad dienenden Kasten von Eisenblech gelegt und darin mittelst einer Gasflamme auf 120 bis 140° erhitzt. Um das Rohr nach beendigter Operation zu öffnen, läfst man es vollständig erkalten, treibt die in der Spitze befindliche Flüssigkeit durch vorsichtiges Erhitzen zurück und erhitzt die äufserste Spitze zum Glühen, wo die Gase ruhig entweichen. Das Rohr wird nun unterhalb der Verengung abgesprengt und die alle nicht gasförmigen Oxydationsproducte enthaltende Flüssigkeit gesammelt. Zur Bestimmung des Schwefels wird die stark verdünnte Flüssigkeit unmittelbar mit Chlorbaryum gefällt und der niedergefallene schwefels. Baryt nach dem ersten Glühen mit Salzsäure und Wasser behandelt. In solchen organischen Verbindungen, welche, wie äthyl- und naphtylschweflige Säure, bei der Behandlung mit Salpetersäure saure Aether der schwefligen Säure bilden, ist der Schwefelgehalt nach diesem Verfahren nicht direct bestimmbar; man löst solche Verbindungen in dem 10fachen Gewicht Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., neutralisirt mit kohlens. Natron, fügt einen Ueberschufs des letzteren zu und schmilzt die eingetrocknete Masse im Silbertiegel. Phosphor- oder arsenhaltige Verbindungen bilden beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 120 bis 130° mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. Phosphorsäure oder Arsensäure, welche in gewöhnlicher Weise als Magnesiasalz bestimmt werden. — Chlorhaltige Verbindungen liefern beim Erhitzen mit Salpetersäure neben Chlorwasserstoff auch freies Chlor. Das Oeffnen der erkalteten Röhre ist dann in der Art vorzunehmen, dafs man dieselbe mit der Spitze nach unten in einen Glascylinder taucht, welcher eine verdünnte Lösung von schwefligs. Natron (auf 1 Th. Substanz 8 bis

Elementaranalyse organischer Verbindungen.

10 Theile Salz und so viel Wasser, dafs dasselbe das 40fache der Salpetersäure beträgt) enthält. Durch vorsichtiges Reiben oder Aufstofsen wird die Spitze abgebrochen, wo dann der Röhreninhalt in einem feinen Strahl austritt und das Chlor sich in Salzsäure umwandelt. Vor dem völligen Oeffnen des Rohrs läfst man etwas von der Lösung in dasselbe zurücktreten, erwärmt dann die Flüssigkeit bis zur Verjagung von aller schwefligen Säure und fällt sie, nahezu mit kohlens. Natron neutralisirt, mit salpeters. Silberoxyd. Zur Bestimmung des Broms verfährt man in gleicher Weise; bei Jodbestimmungen bringt man die Röhre vor dem Oeffnen in eine Kältemischung und erhitzt die Spitze zum Rothglühen; die Lösung sammt dem abgeschiedenen Jod wird dann mit dem schwefligs. Natron gemischt. Auch Metalle sind nach diesem Verfahren in organischen Verbindungen bestimmbar, nur müssen in den Fällen, wo sich unlösliche Verbindungen derselben aus der salpeters. Lösung abscheiden, die Glassplitter mechanisch entfernt werden. Die Verbrennung schwefelhaltiger Verbindungen behufs der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung bewirkt Carius mittelst chroms. Blei's in 0,6 bis 0,8 Meter langen Röhren; wird hierbei die vordere Schichte nur zum ganz schwachen Glühen erhitzt, so bleibt der ganze Schwefelgehalt in der Form von schwefels. Blei im Verbrennungsrohr.

Ueber die Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen vgl. S. 628 ff.

Organische Substanzen im Wasser.

Em. Monnier (1) empfiehlt zur (vergleichenden) Bestimmung der organischen Materien im Wasser das übermangans. Kali, und zwar eine Auflösung in destillirtem

(1) Compt. rend. L, 1084; Rép. chim. pure II, 362; Dingl. pol. J. CLVII, 132.

Organische Substanzen im Wasser.

Wasser, welche im Liter 1 Grm. dieses Salzes enthält. Er erwärmt $^1/_2$ Liter des zu prüfenden Wassers auf 70°, fügt 1 CC. reine Schwefelsäure und dann die titrirte Lösung des übermangans. Kali's zu bis zur bleibenden Färbung. 1 Liter (käufliches) destillirtes Wasser zersetzt nach seinen Versuchen 1 bis 3 Milligrm. übermangans. Kali; nach der Rectification über etwas übermangans. Kali bleibt die Färbung mit letzterem selbst im Lichte mehrere Tage lang. Das so gereinigte Wasser soll zur Bereitung der Normalflüssigkeit dienen. Pariser Brunnenwasser entfärbt (auf das Liter) 3 bis 12 Milligrm. übermangans. Kali; Seine-Wasser bei Bercy 6 Milligrm., bei Passy 7 Milligrm.; Wasser, in welches Abflufskanäle münden, bis zu 58 Milligrm. — Hervier (1) schlägt für ähnliche Zwecke die Anwendung des übermangans. Kali's ebenfalls vor. Dasselbe ist endlich schon (1859) von Schrötter (2) und noch früher (1849) von Forchhammer (3) geschehen. Ueber die Bestimmung der organischen Beimengungen des Wassers mittelst übermangans. Kali's hat auch A. Vogel d. j. (4) Mittheilungen gemacht.

Prüfung des Blutlaugensalzes.

Jos. Müller (5) macht den Vorschlag, zur Prüfung des gelben und des rothen Blutlaugensalzes die wässerige Lösung einer getrockneten und gewogenen Probe mit Zinkvitriol auszufällen und den ausgewaschenen und bei 100° getrockneten Niederschlag zu wägen. Der mit gelbem Blutlaugensalz gebildete Niederschlag sei 3 ZnCy + KCy + 2 FeCy + 6 HO (6) und 4,763 Th. desselben entsprechen 5 Th. reinen Salzes; bei rothem Blutlaugensalz entsprechen 4,813 Th. des Niederschlages Fe_2Cy_3, 3 ZnCy 5 Th. reinen

(1) Compt. rend. LI, 945. — (2) Vgl. Wien. Acad. Ber. XLI, 562; Rép. chim. pure II, 292; J. pharm. [3] XXXIX, 77; Instit. 1860, 335. — (3) Jahresber. f. 1849, 603. Vgl. auch Jahresber. f. 1859, 116. — (4) Dingl. pol. J. CLX, 55; N. Jahrb. Pharm. XV, 348. — (5) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 27. — (6) Vgl. auch Gmelin's Handb. d. Chem. (4. Aufl.) IV, 394.

Salzes. — Müller überzeugte sich, dafs das von Heisch (1) angegebene Verfahren zur Bestimmung des Cyans, durch Erhitzen der Verbindung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, bei Doppelcyanüren nicht anwendbar sei, sofern gar keine Blausäure überdestillire.

Unterscheidung von Indig und Berlinerblau.

J. J. Pohl (2) unterscheidet eine Lösung von Indigo von der von Berlinerblau daran, dafs erstere bei Kerzenlicht im durchfallenden Lichte betrachtet purpurviolett, letztere rein blau oder höchstens blau mit einem Stich ins Violette erscheint. Um zu ermitteln, ob ein Garn oder Gewebe mit Indigblau oder mit Berlinerblau gefärbt oder bedruckt ist, hat man dasselbe nur im zerfaserten und benetzten Zustande bei 20- bis 100maliger Vergröfserung unter dem Mikroscope zu betrachten, indem man mittelst des Hohlspiegels Kerzenlicht durch das Object leitet, wo sich dann obige Farben in gleicher Weise zeigen.

Organische Basen im Allgemeinen.

J. E. de Vrij (3) erinnert daran, dafs er schon 1853, nach einem der *Société de pharmacie* zu Paris erstatteten Bericht (4), das später von Sonnenschein (5) als Reagens auf organische Basen empfohlene Gemenge von Phosphorsäure und Molybdänsäure zu demselben Zweck benutzt habe.

G. Gundermann (6), erschöpft die Extracte zur Bestimmung ihres Gehaltes an organischen Basen, nach der Verdünnung mit dem gleichen Vol. Wasser mittelst Chloroform, löst den Verdampfungsrückstand des Auszugs in Essigsäure, fällt mit Ammoniak und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol.

Chinin.

A. Glénard und A. Guillermond (7) haben das seinen Grundzügen nach schon im Jahresbericht f. 1858, 632 erwähnte Verfahren zur volumetrischen Bestimmung

(1) Jahresber. f. 1849, 580. — (2) J. pr. Chem. LXXXI, 44. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXV, 248. — (4) Journ. de Pharm. et de Chim. XXVI, 219. — (5) Jahresber. f. 1857, 599. — (6) Arch. Pharm. [2] CII, 43; J. pharm. [3] XXXVIII, 170. — (7) J. pharm. [3] XXXVII, 5.

Chinin.

des Chinins in Chinarinden ausführlich beschrieben. Die titrirte Schwefelsäure, welche sie anwenden, enthält in 10 CC. 0,0302 Grm. Schwefelsäurehydrat, entsprechend 0,2 Grm. Chinin, unter der Annahme, dafs beim Sättigen das Salz $2C_{20}H_{12}NO_2$, SO_3, HO entsteht. — Faget (1) fand bei vergleichenden Versuchen nach dem Verfahren von Glénard und Guillermond in Folge eines Mifsverständnisses (2), indem er obige Schwefelsäuremenge auf 0,1 Grm. Chinin bezog, nur die Hälfte des wirklich vorhandenen Chinins, und empfahl demgemäfs, die Resultate der Methode von Glenard und Guillermond zu verdoppeln.

G. Leube (3) empfiehlt zur raschen Prüfung von Chinarinden, insbesondere von China regia, auf Chinin, den erkalteten und filtrirten, mit sehr verdünnter Schwefelsäure bereiteten Auszug (1 Drachme Rinde, 2 Unzen heifses Wasser und 15 Tropfen verdünnter Säure) mit dem gleichen Vol. Chlorwasser und dann mit einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung und 1 Tropfen Ammoniak zu schütteln, wo je nach dem Chiningehalt eine mehr oder minder starke scharlachrothe Färbung oder Fällung entstehe.

Unterscheidung von Citronsäure u. Aepfelsäure.

Delffs (4) macht auf den zur sicheren Unterscheidung von Citronsäure und Aepfelsäure nicht belangreichen Umstand aufmerksam, dafs unter gleichen Umständen äpfels. Bleioxyd schwieriger in Ammoniak löslich ist, als citrons. Bleioxyd. Die dieses Verhalten beider Säuren betreffende Angabe von H. Rose (5) lasse sich eher im umgekehrten Sinne deuten.

Prüfung des Weinsteins.

E. Brescius (6) ermittelt im Weinstein volumetrisch das saure weins. Kali, zersetzt ihn dann zur Bestimmung des

(1) J. pharm. [3] XXXVII, 18; im Ausz. Rép. chim. appliquée II, 61; Bull. soc. chim., séance du 9 Décembre 1859; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 193. — (2) Vgl. Fleury in J. pharm. [3] XXXVII, 165. — (3) N. Jahrb. Pharm. XIV, 161. — (4) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 266. — (5) Handb. d. analyt. Chem. I, 699 u. 701. — (6) Aus d. Polytechn. Centralbl. 1860, 1489 in Rép. chim. appliquée II, 397.

Prüfung des Weinsteins.

weins. Kalks in gelinder Hitze und behandelt den Rückstand mit überschüssiger titrirter (4- bis 5procentiger) Salpetersäure. Im Filtrat ermittelt er nun volumetrisch den Säureüberschufs; aus dem Rest der Säure ergiebt sich der Kalkgehalt, nach Abzug des durch das Kali gesättigten Antheils. — Scheurer-Kestner (1) ermittelt den Gehalt des rohen Weinsteins an weins. Kalk in der Art, dafs er den zerriebenen Weinstein in 3 Th. Salzsäure von 1,035 spec. Gew. auflöst, das Volum der erkalteten Lösung bestimmt und dann einen abgemessenen Theil des Filtrats mit überschüssigem kohlens. Natron zum Sieden erhitzt; der gefällte weins. Kalk verwandelt sich nach einigen Minuten in kohlens. Kalk, welcher dann nach dem Auswaschen volumetrisch mittelst titrirter Salpetersäure bestimmt wird. Nach Scheurer-Kestner's Versuchen kommt im Handel roher Weinstein vor, welcher (wie der von Toskana) ganz frei ist von weins. Kalk; im rothen Weinstein aus Burgund fand er dagegen 46,2 pC. weins. Kalk (neben 32,1 pC. saurem weins. Kali), in rothem spanischem Weinstein 45,2 pC. weins. Kalk (neben 24,2 pC. saurem weins. Kali), in weifsem ungarischem Weinstein 9,2 pC. weins. Kalk (neben 67,3 pC. saurem weins. Kali), in weifsem Weinstein aus der Schweiz 7,7 bis 18,3 pC. weins. Kalk (neben 85 bis 73,5 pC. saurem weins. Kali) und in weifsem Elsässer Weinstein 4,6 bis 9,9 pC. weins. Kalk (neben 77,5 bis 85,1 pC. saurem weins. Kali).

Prüfung von Wein u. Most.

J. J. Pohl (2) empfiehlt zur volumetrischen Bestimmung des Säuregehalts von Wein oder Most mittelst normaler Aetznatronlösung die Anwendung von käuflichem flüssigem Blauholzextract, statt der Lackmustinctur. Dasselbe ertheilt neutralen Flüssigkeiten eine tief goldgelbe, bei Säurezusatz lichter werdende Färbung, die durch den

(1) Rép. chim. appliquée III, 39; vorläufige Anzeige daselbst II, 399. — (2) J. pr. Chem. LXXXI, 57.

kleinsten Ueberschufs eines Alkali's ins Purpurviolette übergeht. Diese Farbenänderung sei auch bei Lampenlicht und in gehörig verdünnten Rothweinen noch wahrnehmbar. Bei gerbsäurereichen Weinen, welche durch Alkali für sich schon dunkel ins Grünlichgraue gefärbt werden, erkenne man den Neutralitätspunkt daran, dafs die beim Neutralisiren auftretende purpurviolette Färbung im durchgelassenen Lichte wahrnehmbar sei. Zur Ausführung des Versuchs verdünnt Pohl 10 CC. Most oder Wein auf 200 CC. und titrirt nach Zusatz von 10 Tropfen Blauholzextract (von etwa 1,036 spec. Gew.). Bei Wein wird durch 8 Minuten langes Schütteln in einer Flasche der Kohlensäuregehalt vor der Titrirung zum gröfsten Theil entfernt. — Ueber die Bestimmung des Gehalts von Wein u. a. an fixen Bestandtheilen vgl. den Bericht über technische Chemie.

Prüfung von Wein u. Most.

Zucker.

E. Mulder (1) giebt an, dafs das von ihm beschriebene Verfahren (2) der Nachweisung von Traubenzucker an Empfindlichkeit gewinne, wenn man die zuckerhaltige Flüssigkeit der Lösung des Indigkarmins und dann erst der zum Sieden erhitzten Mischung einige Tropfen kohlens. Alkali bis zur alkalischen Reaction zufüge.

J. Attfield (3) findet, dafs das von Böttger (4) zur Nachweisung des Zuckers vorgeschlagene basisch-salpeters. Wismuthoxyd in alkalischer Flüssigkeit zwar eine sehr empfindliche Reaction gebe, aber zur Entdeckung des Zuckers im Harn nicht anwendbar sei, sofern andere Körper, namentlich Albumin, sich gegen Wismuthoxyd ähnlich verhalten (5). Für medicinische Zwecke giebt er der alkalischen Kupferoxydlösung den Vorzug.

E. Brücke (6) überzeugte sich, dafs der in diabetischem wie in gesundem Harn durch Bleiessig (mehr noch der

(1) Scheik. Onderz. III deel, 1. stuk, 25; Chem. Centr. 1861, 176. — (2) Jahresber. f. 1858, 633. — (3) Chem. News II, 329; Rép. chim. appliquée III, 89. — (4) Jahresber. f. 1857, 609. — (5) Vgl. daselbst. — (6) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 10; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 231.

Zucker.

unter nachherigem Zusatz von Ammoniak) entstehende Niederschlag einen Theil des Zuckers des Harns enthält und dafs somit die Zuckerbestimmung bei vorheriger Ausfällung des Harns mit Bleiessig ungenau wird. Der mit Bleiessig erhaltene Niederschlag reducirt in alkalischer Lösung etwas Kupferoxyd und bräunt Wismuthoxyd, deutlicher noch nach der Zersetzung mit Oxalsäure; auch kam die durch Behandlung des Niederschlags mit Oxalsäure erhaltene Lösung nach dem Neutralisiren mit kohlens. Kalk mit Hefe in lebhafte Gährung. Reiner Traubenzucker oder Harnzucker wird durch Bleiessig nicht gefällt, wonach Brücke annimmt, dafs in dem Harn eine Substanz enthalten sei, welche die Fällung des Zuckers vermittele.

C. Stammer (1) macht auf den Einflufs aufmerksam, welcher durch die Anwesenheit von Kalk in Zuckerlösungen bezüglich deren spec. Gew. und Polarisation bedingt ist. Er empfiehlt bei Ermittelungen des relativen Zuckergehalts die vorherige Abscheidung des Kalks mittelst phosphors. Ammoniaks, bei Ermittelung des absoluten Zuckergehalts aber den schon von Ventzke vorgeschlagenen Zusatz von Essigsäure, nach der Ausfällung der Zuckerlösung mit Bleiessig.

Nach Versuchen von Stammer (2) steht das von Gentele (3) zur volumetrischen Bestimmung von Traubenzucker beschriebene Verfahren der gewöhnlichen Kupferprobe an Empfindlichkeit weit nach, sofern die Endreaction, namentlich bei dunklen Zuckerlösungen, nicht scharf genug hervortritt. — J. G. Gentele (4) hebt seinerseits, in einer Erwiederung hierauf, die Vorzüge seines Verfahrens hervor und theilt einige weitere sich darauf beziehende Beobachtungen mit.

(1) Dingl. pol. J. CLVI, 40. Vgl. auch den Bericht über technische Chemie bei Zuckerfabrikation. — (2) Dingl. pol. J. CLVIII, 40; Chem. Centr. 1860, 870. — (3) Jahresber. f. 1859, 698. — (4) Dingl. pol. J. CLVIII, 427; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 91.

Analyse und Prüfung der Milch.

A. Vogel d. j. (1) benutzt und beschreibt zur genaueren Bestimmung des Wassergehalts der Milch, durch Verdampfung derselben in einem trockenen Luftstrome, eine bauchig erweiterte Röhre von wesentlich derselben Form, wie sie von Liebig seit lange zum Trocknen organischer Substanzen angewendet wird.

Schlienkamp (2) theilt den von einer Commission in Frankfurt a. M. über die beste Methode der Milchprüfung erstatteten Bericht (sammt den bezüglichen Versuchen) mit. Die Prüfung geschieht mittelst einer besonders construirten Senkwage (des Galactometers) von Silber oder verzinntem Eisenblech, welche dadurch an Empfindlichkeit gewonnen hat, daſs der in die Flüssigkeit tauchende Theil den zur Scala bestimmten hervorragenden Theil an Volumen weit übertrifft, wie dies auch bei dem Aräometer von Fellenberg (3) der Fall ist. — E. H. v. Baumhauer (4) und C. Trommer (5) haben Mittheilungen über Verfälschung der Kuhmilch und deren Nachweis gemacht.

Prüfung fetter Oele.

Cailletet (6) beschreibt ausführlich das Verhalten verschiedener fetter Oele gegen ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure und gegen eine Auflösung von Quecksilber in überschüssiger Salpetersäure. Aus der dabei auftretenden Färbung des Oels oder des beim Schütteln entstehenden Schaums u. s. w. beurtheilt er die Güte und Brauchbarkeit des Oels für technische Zwecke. Bezüglich der Einzelnheiten des keinen Auszug gestattenden Verfahrens müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

(1) Dingl. pol. J. CLVI, 44. — (2) Arch. Pharm. [2] CIII, 15. — (3) Jahresber. f. 1859, 17. — (4) Aus d. Versl. en Mededeel. d. k. Akad. van Wetensch. Afd. Natuurk. VIII, 145 (1858) in Schmidt's Jahrb. d. ges. Medic. CVII, 286. — (5) Die Prüfung der Kuhmilch, Berlin 1859; im Ausz. Schmidt's Jahrb. d. ges. Medic. CVII, 291. — (6) Rép. chim. appliquée II, 86, 293.

Elaïometer.

Berjot (1) beschreibt einen Apparat, „das *Elaïometer*", mit dessen Hülfe man in kurzer Zeit den Oelgehalt von Samen bestimmen kann. Es ist ein Verdrängungsapparat, ähnlich dem bekannten zur Extraction der Gerbsäure aus Galläpfeln. Die Röhre wird mit 100 Grm. Samenpulver angefüllt und auf den einen Tubulus eines zweihalsigen Gefäfses aufgesetzt, dessen anderer Tubulus eine kleine Luftpumpe trägt. Auf die Samen giefst man Schwefelkohlenstoff, dessen Ablaufen durch die Wirkung der Pumpe beschleunigt wird. Zur völligen Erschöpfung von 100 Grm. der Samen sind höchstens 450 Grm. Schwefelkohlenstoff erforderlich, und wenn man denselben vor der Anwendung der Pumpe 1 bis 2 Stunden auf das Samenpulver einwirken läfst, nur 250 bis 300 Grm. Die Samen sind ölfrei, wenn ein Tropfen des farblos ablaufenden Schwefelkohlenstoffs auf ungeleimtem Papier keinen Fettfleck zurückläfst. Nach dem Verjagen des Schwefelkohlenstoffs, zuerst im Wasserbade, dann in etwas stärkerer Hitze, wird das rückständige Oel gewogen. Berjot hat in dieser Weise den Oelgehalt einer Anzahl Samen bestimmt; vgl. den Bericht über technische Chemie.

Prüfung der Seife.

O. Buchner (2) zersetzt die Seife zur Prüfung auf ihren Handelswerth, beziehungsweise auf ihren Gehalt an fetten Säuren, in warmer wässeriger Lösung mit einer Säure in einem Kolben, dessen Hals in CC. eingetheilt ist, mifst die ausgeschiedene fette Säure im flüssigen Zustande und berechnet (von dem mittleren spec. Gew. 0,93 der fetten Säure ausgehend) die dieser Säure entsprechende Fettmenge. Aus dieser Fettmenge ergiebt sich dann annähernd (da 100 Th. Fett 155 Th. gute Kernseife liefern), wie viel Kernseife derselben entsprechen.

(1) Rép. chim. appliquée II, 160 (mit Zeichnung). — (2) Aus dem Gewerbebl. f. d. Grofsherzogthum Hessen 1860, Nr. 88 durch d. Polytechn. Centr. 1860, 1284 in Chem. Centr. 1860, 970.

Bestimmung der Gerbsäure.

K. Hammer (1) bestimmt die Gerbsäure in einer auch andere Substanzen enthaltenden Lösung, indem er das spec. Gew. dieser Lösung ermittelt, den Gerbsäuregehalt ohne sonstige Veränderung der Flüssigkeit entfernt und dann das spec. Gew. nochmals bestimmt. Die Abnahme des spec. Gew. ist proportional dem Gerbsäuregehalt. Das spec. Gew. (*s*; bei 15°) einer wässerigen Lösung reiner Gerbsäure von *x* pC. Gehalt ist nach Hammer bei 15° folgendes :

x :	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
s :	1,0040	1,0080	1,0120	1,0160	1,0201	1,0242	1,0283	1,0325	1,0367	1,0409

Man bedient sich zur Ermittelung des spec. Gew. am besten eines Aräometers, welches die spec. Gew. von 0 bis 1,0409 umfaſst, wo dann die Scala die entsprechenden Gerbstoffprocente unmittelbar und auf $^1/_{10}$ pC. genau angiebt, wenn die Zwischenräume in 10 Theile getheilt sind. — Die Gerbsäure wird aus der Lösung mittelst ausgewaschener und nach dem Trocknen mittelst einer Feile gepulverter thierischer Haut (Blöſse) entfernt. Auf 1 Th. Gerbsäure sind etwa 4 Th. der Haut erforderlich. Man weicht die gepulverte Haut in Wasser ein, preſst das Wasser in einem leinenen Tuche ab und schüttelt dann das Pulver kurze Zeit mit der hinlänglich verdünnten Lösung, wo aller Gerbstoff gefällt wird. — Zur Ausführung des Verfahrens wird die gerbstoffhaltige Substanz mit heiſsem Wasser erschöpft, die klare, nicht zu verdünnte Lösung gewogen und mittelst des Aräometers das spec. Gew. genommen. Nach Entfernung der Gerbsäure mittelst thierischer Haut ermittelt man das spec. Gewicht der durch ein leinenes Tuch filtrirten Flüssigkeit nochmals, wo dann die Differenz der beiden Ablesungen bei einem Aräometer von obiger Beschaffenheit unmittelbar den Gerbstoffgehalt der untersuchten Lösung angiebt.

(1) J. pr. Chem. LXXXI, 159; Dingl. pol. J. CLIX, 300; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 432; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 989; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 63; Rép. chim. pure III, 286.

Volumetrisches Verfahren für Farbstoffe u. Gerbstoffe.

J. Löwenthal (1) beschreibt ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung sämmtlicher Farbstoffe, Gerbstoffe u. s. w. Es besteht darin, dafs er eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Farbstofflösung mit einer Lösung von reinem schwefels. Indigo von bekanntem Gehalt mischt und diese Mischung nach dem Ansäuren durch Chamäleon- oder Bleichkalklösung bis zum Verschwinden der blauen Farbe austitrirt, wo sich nach Abzug des zur Zerstörung des Indigblau's verbrauchten Oxydationsmittels der Titer des Farbstoffs oder Gerbstoffs ergebe. Da das Indigblau hierbei nicht, wie bei der Gay-Lussac'schen Chlorkalkprobe, ausschliefslich als Indicator wirkt, sondern gleichzeitig mit dem Farbstoff zerstört wird, so ist eine gröfsere Menge davon anzuwenden, etwa so viel, dafs der Indigo die doppelte Menge von Sauerstoff bedarf, als die zu untersuchende Substanz. Bezüglich der Einzelnheiten müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Apparate.

Eine verbesserte Form der Pipetten zum Abmessen von Flüssigkeiten beschrieb R. Arendt (2); Dannecy (3) und Tripier (4) gaben Beschreibungen der bekannten Pipetten mit Caoutchouc-Kugel.

Ein zweckmäfsiges Reagensgläsergestell hat Erlenmeyer (5) angegeben.

Die Anwendung der Schiefsbaumwolle zum Filtriren starker Säuren, leicht zersetzbarer Flüssigkeiten und dgl. empfahl R. Böttger (6). Einen Apparat zum Filtriren

(1) J. pr. Chem. LXXXI, 150; Dingl. pol. J. CLIX, 143; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 972. — (2) Chem. Centr. 1860, 248. — (3) J. pharm. [3] XXXVIII, 287. — (4) J. pharm. [3] XXXVIII, 323. — (5) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 347. — (6) Ann. Ch. Pharm. CXIV, 111; aus Böttger's Polytechn. Notizbl. 1860, Nr. 7 in Dingl. pol. J. CLV, 463; J. pr. Chem. LXXIX, 384.

Apparate.

unter Abschlufs der Luft beschrieb Alex. Müller (1), Scheibler (2) einen Apparat zum Trocknen und Wägen von Filtern, welcher erlaubt, während des Trocknens einen Strom warmer Luft hindurchzuleiten. Mehr für technische Zwecke bestimmt ist Bonnaterre und Devillepoix' (3) Filter, welches so gelegt ist, dafs unten nicht eine Spitze sondern eine Kante des Filters die Flüssigkeit abfliefsen läfst (das Filter ist gelegt wie die Täschchen in einer Brieftasche), und H. Weidenbusch's (4) Apparat für transversale Filtration (die zu filtrirende Flüssigkeit tritt neben in ein passend geformtes Gefäfs ein, in welchem sie schon die suspendirte Substanz gröfstentheils absetzt, und nach oben durch ein umgekehrtes Filter aus; zu dem Filter ist feines Gewebe zu verwenden, da Papier hier zu leicht reifst).

Einen Apparat zur beliebig zu unterbrechenden Entwickelung von Wasserstoff-, Kohlensäure- oder Schwefelwasserstoffgas beschrieb G. Gore (5), einen solchen Apparat zur Schwefelwasserstoffentwickelung auch H. Schiff (6). Eine Vorrichtung, welche den Woulfe'schen Apparat im Kleinen und Grofsen mit Vortheil ersetzen soll, beschrieb E. F. Anthon (7). R. Arendt und W. Knop (8) beschrieben eine Abänderung der Form des Kugelapparates zur Absorption des Ammoniaks durch Salzsäure bei Stickstoffbestimmungen nach Varrentrapp und Will. A. Schrötter (9) beschrieb eine „Gaseprouvette" genannte Vorrichtung, welche in einer oben verschlossenen, unten in einem Winkel von 45° aufgebogenen und kugelförmig erweiterten Röhre besteht; diese Röhre macht in vielen Fällen eine pneumatische Wanne entbehrlich und

(1) J. pr. Chem. LXXX, 202. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 724. — (3) Rép. chim. appliquée II, 282. — (4) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 545. — (5) Phil. Mag. [4] XX, 405; Dingl. pol. J. CLIX, 52. — (6) Ann. Ch. Pharm. CXV, 69 f. — (7) Dingl. pol. J. CLVI, 144. — (8) Chem. Centr. 1860, 243. — (9) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 12.

Apparate. eignet sich mit jeder Art von Flüssigkeit zur Prüfung der Absorption der sich bei einer Operation entwickelnden Gase.

Einen Apparat, um fractionirte Destillationen in einer Kohlensäure-Atmosphäre ausführen zu können, hat Buckton (1) beschrieben.

Wasserbäder mit constantem Niveau beschrieb W. Dittmar (2).

Die Beschreibung eines leicht aus Glasröhren zu construirenden Bunsen'schen Brenners gab H. Vogel (3). Beschrieben wurde ein von Griffin erfundener und Demselben patentirter Gasgebläseofen (4).

(1) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 121. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 346. — (3) Pogg. Ann. CXI, 634. — (4) Chem. News I, 27 u. 40; gekürzt Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 310; Rép. chim. appliquée III, 33.

Technische Chemie.

Metalle. Gold.

Die Beseitigung von Zinn und Antimon aus einem mit diesen Metallen legirten brüchigen Gold gelang nach R. Warington's Rath (1) durch halbstündiges Schmelzen des Metalls mit $^1/_{10}$ seines Gewichtes an Kupferoxyd und etwas Borax (das Schmelzen darf nicht in Graphittiegeln vorgenommen werden; das Gold nimmt etwas Kupfer auf). Ueber die Scheidung des Goldes aus verschiedenen Legirungen hat Mascazzini (2) Mittheilungen gemacht.

Zinn.

Ein Verfahren zum Reinigen des oft durch Gehalt an Wolfram, Arsen und Blei stark verunreinigten peruanischen Zinns beschrieb Phillips (3). C. Stölzel (4) veröffentlichte Analysen verschiedener Arten von Zinnfolien für Spiegelbeleg und von Stanniol.

Zink.

Bekannt wurde ein Verfahren zur Zinkgewinnung aus Galmei, welches sich Schoonbroodt in Belgien paten-

(1) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 31; im Ausz. Chem. News I, 92; J. pr. Chem. LXXXII, 60; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 608; Dingl. pol. J. CLVIII, 396. — (2) Rép. chim. appliquée II, 147; III, 46. Vgl. Jahresber. f. 1857, 597, und S. 667 dieses Berichtes. — (3) Aus d. Revue universelle des mines et des arts, März 1860, 84 in Dingl. pol. J. CLVI, 155; Chem. Centr. 1860, 512. — (4) Dingl. pol. J. CLV, 124; Chem. Centr. 1860, 202.

tiren liefs (1). Die Gewinnung des Zinks in Oberschlesien beschrieb in eingehender Weise Julien (2).

Cadmium. Nach B. Wood (3) besitzt das Cadmium in besonderem Grade das Vermögen, den Schmelzpunkt der Legirungen (namentlich der mit Kupfer, Zinn, Blei, Wismuth, weniger der mit Silber oder Antimon gebildeten) zu erniedrigen. Eine schon bei sehr niedriger Temperatur, zwischen 66 und 71°, schmelzende Legirung läfst sich nach ihm darstellen aus 1 bis 2 Th. Cadmium, 2 Th. Zinn, 4 Th. Blei und 7 bis 8 Th. Wismuth. — In zu Newhaven angestellten Versuchen (4) fand sich bestätigt, dafs eine aus 2 Th. Cadmium, 2 Th. Zinn, 4 Th. Blei und 8 Th. Wismuth bereitete Legirung bei nahe 70° schmilzt. Nach Lipowitz (5) hat die durch successives Eintragen von 8 Th. Blei, 15 Th. Wismuth, 4 Th. Zinn und 3 Th. Cadmium in einen vorsichtig erhitzten Tiegel erhaltene fast silberweifse Legirung das spec. Gew. 9,4; sie erweicht bei 55 bis 60° und ist einige Grade über 60° vollständig flüssig.

Blei. Bronac und Deherrypon (6) liefsen sich in Belgien ein Verfahren für die Zugutemachung des Blei's aus Bleiglanz patentiren, welches auf der Behandlung dieses Erzes mit Eisenschwamm (7) beruht; die grofse Neigung des fein zertheilten schwammförmigen Eisens, vielen anderen

(1) Aus Armengaud's Génie industriel, Januar 1860, 45 in Dingl. pol. J. CLVII, 61. — (2) Ann. min. [5] XVI, 477. — (3) Sill. Am. J. [2] XXX, 271; Phil. Mag. [4] XX, 403; Chem. News II, 257; Dingl. pol. J. CLVIII, 271; Chem. Centr. 1861, 28; aus d. Journ. of the Franklin Instit. XL, 126 in Rép. chim. appliquée II, 313 (vgl. auch über eine zum Löthen sehr geeignete, leicht schmelzbare und zugleich zähe und hämmerbare Legirung aus 1 Th. Cadmium, 2 Th. Zinn und 1 Th. Blei und über einige andere Cadmiumlegirungen die Mittheilung von Wood in Rép. chim. applique II, 312, aus d. Journ. of the Franklin Instit. XL, 125). — (4) Sill. Am. J. [2] XXX, 272. — (5) Dingl. pol. J. CLVIII, 376; Chem. Centr. 1861, 28. — (6) Aus Armengaud's Génie industriel, März 1860, 159 in Dingl. pol. J. CLVII, 342. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1849, 623; f. 1858, 643; f. 1859, 713.

Schwefelmetallen den Schwefel zu entziehen, wollen sie auch für das Ausbringen der Metalle aus Schwefelantimon, Zinkblende, schwefelhaltigen Kupfererzen u. a. benutzen.

Die Zusammensetzung mehrerer Bleizinnlegirungen aus China, die zum Verpacken von Campher u. a. gedient hatten, wurde von Braunschweiger (1) untersucht.

Nickel. Kupfer.

Fr. Heusler (2) veröffentlichte eine Beschreibung des Verfahrens zur Zugutemachung des Nickels und Kupfers aus nickelhaltigem Schwefel- und Kupferkies auf der Isabellenhütte bei Dillenburg, und dabei auch Analysen der in den verschiedenen Stadien des Verfahrens fallenden Producte und des dort gewonnenen Gaarkupfers und in den Handel gebrachten Nickels. Verschiedene Sorten im Handel vorkommenden metallischen Nickels sind von Moissenet (3) und von Weselsky (4) analysirt worden.

Ueber das Auftreten von Kupferkies und Buntkupfererz als Hüttenproducten, im Ofenbruche auf der Sohle eines Rohofens des Kupferwerks bei Hermannseifen in Böhmen, hat A. E. Reuss (5) Mittheilung gemacht. Derselbe beschrieb auch krystallisirte Bruchstücke von Rohstein (Kupferstein) von diesem Kupferwerk; die auf frischem Bruche feinkörnigen, licht-kupferrothen Krystalle (quadratische Säulen, welche sich gegen das Ende allmälig zu einer pyramidalen Spitze zusammenziehen) ergaben bei Stolba's Analyse 38 pC. Cu, 32 Fe, 30 S.

Storer's Untersuchungen über Kupferzinklegirungen vgl. S. 191. J. Gedge (6) liefs sich als eine kalt wie

(1) Aus d. N. Repert. Pharm. IX, 72 in J. pharm. [3] XXXVIII, 239. — (2) Mittheilungen f. d. Gewerbeverein d. Herzogth. Nassau, 1859, Nr. 14 u. 15; Dingl. pol. J. CLV, 362; Chem. Centr. 1860, 311. — (3) Ann. min. [5] XVII, 15; Dingl. pol. J. CLVIII, 236. — (4) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 841; J. pr. Chem. LXXXI, 486; Chem. Centr. 1860, 898. — (5) Aus Lotos 1860, März, X, 41 in Jahrb. Min. 1861, 78. — (6) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, October 1860, 330 in Dingl. pol. J. CLVIII, 273; Chem. Centr. 1861, 48.

Kupfer. glühend bearbeitbare, der Einwirkung des Meerwassers gut widerstehende Metalllegirung die aus Kupfer, Zink und Eisen bestehende (namentlich eine 60 pC. Cu, 38,2 Zn und 1,8 Fe enthaltende) in England patentiren.

Reichardt (1) fand in dem Metall einer vermeintlich silberhaltigen alten Glocke (2) von Ziegenhain bei Jena 23,59 pC. Sn, 4,04 Pb, 71,48 Cu, 0,12 Ag, Arnaudon (3) in der Bronze einer antiken, zu Brescia gefundenen Victoria-Statue (das spec. Gew. = 7,92) 80,70 pC. Cu, 9,44 Sn, 1,92 Zn, 7,68 Pb. Reufs (4) machte Mittheilung über einige chemische Umbildungsproducte an mehreren neuerdings in Böhmen (in der Gegend von Ploskowic) aufgefundenen celtischen Bronze-Alterthümern; die noch unveränderte metallische Substanz ergab bei F. Stolba's Analyse 94,63 pC. Cu, 4,31 Sn, 0,65 Ag, 0,41 Fe; diese war von Malachit, selten nur mit einer zwischenliegenden Schichte Kupferoxydul, überlagert, und dem Malachit war stellenweise Kupferlasur eingemengt.

Eisen u. Stahl. Von den während des Jahres 1860 veröffentlichten Abhandlungen, welche die Eisen- und Stahlfabrikation betreffen, machen wir hier folgende namhaft.

Ueber Roheisen-, Stabeisen- und Massengufsstahl-Erzeugung machte A. Thoma (5) Mittheilungen, Stein (6) über die Verwendung der Hohofen-Gichtgase bei der

(1) Arch. Pharm. [2] CI, 142; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 591. — (2) Dafs ein Zusatz von Silber zum Glockenmetall den Klang der Glocke verschlechtert, ergaben Versuche, die in der Glockengiefserei von Mears in London angestellt wurden (aus Wells' Amer. Annual of scientific discovery, 1860, 81 in Rép. chim. appliquée II, 255). — (3) Bull. soc. chim., séance du 26 Octobre 1860. — (4) Aus d. Sitzungs-Ber. d. k. Böhmischen Gesellsch. d. Wissensch. in Prag, naturw.-math. Section, v. 27. Febr. 1860 in Jahrb. Min. 1860, 812. — (5) Aus d. Verhandl. zur Beförd. d. Gewerbfleifses in Preufsen, 1859, 229 in Dingl. pol. J. CLVI, 197; CLVIII, 278, 359. — (6) Aus d. berg- u. hüttenmännischen Zeitung 1860, Nr. 33 in Dingl. pol. J. CLVII, 438.

Eisen u. Stahl.

Eisengufswaarenproduction, F. Yates (1) über verbesserte Apparate zur Erzeugung von Gasen behufs Verwendung als Brennmaterial und als Reductionsmittel bei metallurgischen Operationen, namentlich bei der Eisenfabrikation.

C. List (2) fand in einem aus braunsteinhaltigen Erzen erblasenen Roheisen den Mangangehalt nicht besonders hoch (3,8 pC.; der Siliciumgehalt betrug 1,46 pC.), aber den Kohlenstoffgehalt sehr gering. Untersuchungen über den Phosphorgehalt des Gufseisens, zugleich auch vollständigere Analysen verschiedener Arten Gufseisen, hat H. Struve (3) veröffentlicht; er selbst glaubt nicht, dafs sich jetzt schon über die Art und Weise des Vorkommens des Phosphors im Gufseisen ein bestimmter Schlufs ziehen lasse. Die bereits im Jahresbericht für 1858, S. 645 erwähnten Versuche, wonach Festigkeit, Hämmerbarkeit und Zähigkeit des Gufseisens schon durch einen kleinen Nickelgehalt erheblich vermindert werden, hat W. Fairbairn (4) jetzt ausführlicher beschrieben.

Bezüglich des Puddelprocesses veröffentlichte Th. Plagge (5) einen Beitrag zur Berechnung des Wärmeeffectes des bei der Reduction des Eisenoxyds sich bildenden Kohlenoxyds bei seinem Verbrennen zu Kohlensäure; C. List (6) machte eine Mittheilung über das Verhalten von kupfer- und manganhaltigem Roheisen beim Puddeln, R. Andrée (7) über Verpuddeln von manganhaltigem Roheisen. Einen Beitrag zur Kenntnifs der Puddelschlacke, in der Beschreibung an solcher Schlacke beobachteter Krystallflächen, gab Döndorff (8).

(1) Aus d. London Journ. of Arts, September 1860, 150 in Dingl. pol. J. CLVIII, 195. — (2) Dingl. pol. J. CLV, 119; Pogg. Ann. CX, 328; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 667. — (3) In der S. 76 angef. Abhandl. — (4) Aus d. Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester, XV in Chem. News II, 293. — (5) Dingl. pol. J. CLVII, 129. — (6) Dingl. pol. J. CLV, 22; im Ausz. Rép. chim. appliquée II, 212. — (7) Aus d. Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1860, Nr. 16 in Dingl. pol. J. CLVI, 289. — (8) Jahrb. Min. 1860, 668.

Eisen u. Stahl.

Ueber die Fortschritte der Stahlfabrikation nach Bessemer's Verfahren in Schweden berichtete A. Grill (1), und theilte dabei auch Analysen verschiedener Hohofenschlacken mit. Darüber, wie Bessemer's Verfahren jetzt in Anwendung ist, hat auch Gruner (2) Mittheilungen gemacht und zugleich theoretische Erörterungen dieses Verfahrens gegeben.

Die Frage, ob der Stickstoff bei der Umwandlung des Eisens zu Stahl mitwirke und ob und in welcher Form er in dem Stahl enthalten sei (3), ist auch jetzt wieder in Erörterung gekommen. Caron (4) hat Versuche beschrieben, nach welchen Eisen, in der Axe einer Porcellanröhre von groben Kohlestücken umgeben und zwei Stunden lang zum Rothglühen erhitzt, bei dem Ueberleiten von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickstoff, atmosphärischer Luft oder reinem Kohlenwasserstoffgas nicht zu Stahl wird, wohl aber, und zwar bis in ziemliche Tiefe, bei dem Ueberleiten von trockenem Ammoniakgas. Seine Folgerung, dafs hier zunächst Cyanammonium gebildet werde und dieses auf das Eisen einwirke, sah er bestätigt durch den Versuch, Cyanammoniumdampf über das in der Porcellanröhre rothglühende Eisen zu leiten, wo gleichfalls bei zweistündiger Einwirkung vollkommene Stahlbildung statt hatte. Dafs eine Cyanverbindung, namentlich eine bei Glühhitze etwas flüchtige, die Bildung des Stahls bewirke, fand Caron weiter bestätigt, sofern in mit kohlens. Kali getränkten Kohlen Eisen bei Rothglühhitze und zweistündigem Ueberleiten atmosphärischer Luft (wo Bildung von

(1) Aus Jern-Kontorets annaler f. 1859 durch d. Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1860, Nr. 46 u. 47 in Dingl. pol. J. CLVIII, 364; Chem. Centr. 1861, 71. — (2) Ann. min. [5] XVIII, 553. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 324; f. 1859, 206. — (4) Compt. rend. LI, 564; Instit. 1860, 349; Ann. ch. phys. [3] LX, 210; J. pharm. [3] XXXVIII, 344; Rép. chim. appliquée II, 309; Dingl. pol. J. CLVIII, 206; Chem. Centr. 1861, 42.

Eisen u. Stahl.

Cyankalium anzunehmen) zu Stahl wird, Natron, Baryt und Strontian die gleiche Wirksamkeit zeigen, nicht aber Kalk (Caron betrachtet diesen Umstand als für seine Ansicht sprechend, sofern der Kalk viel weniger als die anderen genannten Basen zur Bildung von Cyanmetall auf trockenem Wege geneigt sei; durch Ueberleiten von Ammoniakgas über glühende Kohlen und des so gebildeten Cyanammoniumdampfes über rothglühendes Kali, Natron, Baryt oder Strontian liefsen sich die diesen Basen entsprechenden Cyanmetalle darstellen, nicht aber bei Anwendung von Kalk oder Magnesia Cyancalcium oder Cyanmagnesium). Caron betrachtet es als unbestreitbar, dafs, um rasch und tief Eisen in Stahl umzuwandeln, in der das Eisen umgebenden Kohle die Bildung einer Cyanverbindung zu begünstigen sei. — Fremy (1) ist der Ansicht, der Stickstoff begünstige die Stahlbildung nicht blofs in der Art, dafs er den Kohlenstoff in einer gasförmigen Verbindung auf das Eisen einwirken läfst, sondern er gehe selbst auch in die Zusammensetzung des Stahls ein. Der bei Behandlung von Stahl oder Gufseisen mit Kupferchlorid nach Berzelius' Verfahren bleibende Rückstand sei stickstoffhaltig; er entwickele bei dem Erhitzen erhebliche Mengen Ammoniak. Nach Fremy sind Gufseisen und Stahl Verbindungen von Eisen mit einem dem Cyan vergleichbaren, direct aus Kohle und dem Stickstoff der Luft sich bildenden Radical, als dessen Zersetzungsproducte der bei Lösung jener Verbindungen bleibende Rückstand und die den dabei sich entwickelnden Wasserstoff begleitende organische Verunreinigung auftreten. Der Einflufs, welchen Schwefel, Phosphor u. a. auf die Natur des Eisens üben, beruhe hauptsächlich darauf, dafs sie in die Zusammensetzung jenes Radicals eintreten.

(1) Compt. rend. LI, 567; Instit. 1860, 350; J. pharm. [3] XXXVIII, 347; Rép. chim. appliquée II, 311; Dingl. pol. J. CLVIII, 209. Weitere Mittheilungen Fremy's u. A. sind im nächsten Jahresbericht zu besprechen.

Eisen u. Stahl.

Fremy erwähnt von ihm angestellter Versuche, wo Roheisen durch Schmelzen mit silicium-, schwefel-, phosphorhaltigen Zusätzen diese Metalloïde unter Ausscheidung von Kohlenstoff aufnahm und beim Lösen in Säuren Wasserstoffgas entwickelte, welchem Verbindungen dieser Metalloïde beigemischt waren, was er als die Ansicht unterstützend zu betrachten scheint, dafs auch complicirter zusammengesetzte Radicale in die Zusammensetzung des Roheisens und des Stahls eingehen können. — Despretz (1) erinnert an seine Versuche über das Verhalten des Eisens in Ammoniakgas und die Verbindbarkeit dieses Metalles mit Stickstoff. — Caron (2) hebt hervor, dafs Gufseisen und Stahl keineswegs stets Stickstoff enthalten; er ist geneigt, diesen Gehalt für die Fälle, wo er statt hat, auf Rechnung der Anwesenheit von Stickstoffsilicium oder Cyantitan-Stickstofftitan in dem Metall zu setzen.

Ueber Bernoulli's Mittheilungen bezüglich der Darstellung von Wolframstahl vgl. S. 152 und in der dort citirten Abhandlung. M. Siewert (3) theilte Analysen von Wolframstahl, *I* aus einer Wiener, *II* bis *VI* aus der Bochumer Fabrik mit, nach welchen in diesen Stahlsorten (Silicium war in keiner mit Sicherheit zu finden) gefunden wurden :

	I	*II*	*III*	*IV*	*V*	*VI*
Eisen			95,85		96,37	
Wolfram	1,05	2,84	3,05		2,71	
Mangan			Spur		Spur	
Kohlenstoff				1,04		1,03

Verschiedene Verfahren zur Benutzung des Titans bei der Fabrikation von Gufsstahl liefs sich R. Mushet (4) in England patentiren.

(1) Compt. rend. LI, 569; Instit. 1860, 351. — (2) Compt. rend. LI, 938; Instit. 1860, 403; Dingl. pol. J. CLIX, 121; Chem. News III, 20; im Ausz. Rép. chim. pure III, 46; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 81. — (3) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVI, 332. — (4) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, December 1859, 468 durch d. Polytechn. Centralbl.

Schwefelsäure.

J. Simon (1) will statt des Blei's für Schwefelsäurekammern Platten verwenden, welche aus 19 Th. Schwefel und beigemengten 42 Th. gepulvertem Glas oder anderen der Einwirkung von Säuren widerstehenden Substanzen gegossen sind; er bezeichnet dies Gemisch als *Zeiodelit*. W. T. Clough (2) liefs sich ein Verfahren patentiren, Schwefelsäure ohne Anwendung von Platingefäfsen zu concentriren (die Säure soll in einem Gefäfs aus Blei von einer dieses Gefäfs überwölbenden gemauerten Decke, welche durch Flammenfeuer erhitzt wird, fortgesetzt nur oberflächlich durch Strahlung erhitzt und entwässert, nicht aber in ihrer ganzen Masse bis zur Concentrationstemperatur erhitzt werden).

Salzsäure.

Pelouze (3) besprach die Fabrikation von Salzsäure aus Chlorcalcium (diesem wird zur Vermeidung der Bildung einer flüssigen Masse Sand zugesetzt) durch die Einwirkung von Wasserdampf bei erhöhter Temperatur, und die Verwerthung der Rückstände von der Chlorkalkbereitung nach dem Dunlop'schen Verfahren (4), wo einerseits kohlens. Manganoxydul gewonnen wird, das zu Manganhyperoxyd umzuwandeln ist, und andererseits Chlorcalcium, das in der angegebenen Weise zur Salzsäurefabrikation dienen soll.

Kohlensäure.

Ueber die Gewinnung von Kohlensäure für technische Zwecke, durch Einwirkung von Wasserdampf auf roth-

1860, 283 in Dingl. pol. J. CLV, 317; ferner aus d. Repert. of Patent-Inventions, Februar 1860, 116, 128 u. 131 durch d. Polytechn. Centralbl. 1860, 475 in Dingl. pol. J. CLVI, 76. Ueber den vortheilhaften Einflufs, welchen ein Titangehalt auf Stahl ausübe, vgl. auch Mushet's Aufsatz in Chem. News I, 231, aus d. Engineer. — (1) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, April 1860, 303 durch d. Polytechn. Centralbl. 1860, 795 in Chem. Centr. 1860, 576; durch d. Breslauer Gewerbebl. 1860, Nr. 7 in Dingl. pol. J. CLVI, 75. — (2) Aus d. Amer. Patent Office Report I, 495 u. III, 166 in Rép. chim. appliquée II, 323 und mit Berichtigungen III, 48. — (3) Aus d. Moniteur des sc. méd. et pharm. in J. chim. méd. [4] VI, 197; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XV, 463. — (4) Jahresber. f. 1856, 792.

glühenden Kalkstein, haben Meschelynk und Lionnet (1), Dauglish (2) und Blair (3) Mittheilungen gemacht.

Aetznatron. Ordway's Verfahren (4) zur Fabrikation von schwefelfreiem Aetznatron aus roher Sodalauge hat E. Kopp (5) besprochen und commentirt. Einen aus porösen Ziegelsteinen construirten Filtrirapparat, um bei der Fabrikation von Aetznatronlauge diese ohne Verdünnung von dem kohlens. Kalk vollständiger zu trennen, beschrieb F. C. Bakewell (6).

Kohlens. Kali. Maumené und Rogelet (7) fabriciren aus dem in Wasser löslichen Theile des Schweifses der Schafwolle, durch Verkohlen des Abdampfrückstandes der Flüssigkeit und Auslaugen, eine sehr reine, namentlich von Natron freie Potasche. F. Mayer (8) veröffentlichte Analysen mehrerer amerikanischer Potaschesorten.

Fucusasche. C. Knauss (9) fand die Asche von Seetang aus dem weifsen Meere (nach Abrechnung von 13,5 pC. Kohle und 42,6 pC. Quarzsand, die in der rohen Asche enthalten waren) zusammengesetzt:

CaO, SO_3	KO, SO_3	NaO, SO_3	NaCl	NaBr	NaJ	RO, CO_2*)	SiO_3
7,02	19,43	13,01	25,66	1,32	0,46	27,27	5,83

*) Kohlens. Kalk und kohlens. Magnesia, nebst Eisenoxyd, Thonerde, Manganoxyd und Phosphorsäure.

(1) Compt. rend. LI, 170; Instit. 1860, 270; Rép. chim. appliquée II, 247; Dingl. pol. J. CLVII, 361; Pharm. J. Trans. [2] II, 215. — (2) Pharm. J. Trans. [2] II, 273. — (3) Aus d. London Journ. of Arts, September 1860, 136 in Dingl. pol. J. CLVIII, 130. — (4) Jahresber. f. 1858, 647. — (5) Rép. chim. appliquée II, 114. — (6) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, Juli 1860, 2 in Dingl. pol. J. CLVII, 340; im Ausz. J. pharm. [3] XXXVIII, 388. — (7) Rép. chim. appliquée II, 133; ausführlicher aus d. Repert. of Patent-Inventions, März 1860, 231 durch das Polytechn. Centralbl. 1860, 796 in Dingl. pol. J. CLVII, 156. — (8) Aus d. Amer. Journ. of Pharm. [3] XXXII, 132 in Rép. chim. appliquée II, 134. — (9) N. Petersb. Acad. Bull. II, 303.

Schwefels. Kali. Schwefels. Natron.

Margueritte (1) hat ein Verfahren angegeben, schwefels. Kali und schwefels. Natron unter Anwendung der im Gyps enthaltenen Schwefelsäure zu fabriciren. Chlorblei wird in gypshaltigem Wasser suspendirt und zu schwefels. Bleioxyd umgewandelt; ein Gemenge von gleichen Aeq. schwefels. Bleioxyd und Chlorkalium oder Chlornatrium giebt, in einem passend construirten Ofen zum Rothglühen erhitzt, wo es vollständig in Fluſs kommt, verdampfendes Chlorblei und rückständig bleibendes schwefels. Alkali; das verdampfte und durch Condensation wieder gewonnene Chlorblei wird in der angegebenen Weise wiederum zu schwefels. Bleioxyd umgewandelt. — Nach J. Nicklès (2) läſst sich das Chlornatrium, doch nur unvollständig, in der Art zu schwefels. Natron umwandeln, daſs man es mit schwefels. Kalk und Braunstein gemengt bis zu einer Temperatur erhitzt, welche der Verflüchtigungstemperatur des Chlornatriums nahe liegt; die im Rückstand enthaltene Menge des schwefels. Natrons betrug bis zu 15 pC. von der des angewendeten Chlornatriums.

Schwefels. Kupferoxyd.

Ueber die Qualität des Kupfervitriols von Okerhütte bei Goslar, und namentlich daſs das Vitriolklein den groſsen Krystallen an Reinheit nicht nachsteht, hat B. Kerl (3) Mittheilungen gemacht.

Schwefels. Bleioxyd.

Th. Wichmann (4) machte Mittheilungen über die Verwendung des schwefels. Bleioxyds aus Kattundruckereien, und namentlich über die Fabrikation eines eisen- und kupferfreien Bleioxyds aus jenem Salze durch Zersetzung desselben mittelst Aetznatronlauge.

(1) Compt. rend. L, 760; Instit. 1860, 139; Dingl. pol. J. CLVIII, 298; J. pr. Chem. LXXXI, 124; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 390. — (2) J. pharm. [3] XXXVIII, 118. — (3) Aus d. berg- u. hüttenmänn. Zeitung 1860, Nr. 7 durch d. Polytechn. Centralbl. 1860, 411 in Chem. Centr. 1860, 336. — (4) Aus d. Polytechn. Centralbl. 1860, 411 in Chem. Centr. 1860, 334; Dingl. pol. J. CLVII, 283.

Schwefligs. Kalk.

E. F. Anthon (1) besprach die Darstellung des neutralen schwefligs. Kalks und die Vortheile, welche dieses Salz bietet, um leicht freie schweflige Säure zu erhalten und die Eigenschaften derselben, Farbstoffe zu zerstören und organische Stoffe vor Verwesung zu schützen, zu benutzen.

Salpeters. Kali.

Wöllner (2) beschrieb die Fabrikation von Kalisalpeter aus dem salpeters. Natron, durch Zersetzung des letzteren mittelst Potasche.

Schiefspulver.

Nach Th. Davey (3) soll es für die Fabrikation von Sprengpulver vortheilhaft sein, um bei dem Körnen nach einem von Davey angegebenen Verfahren die Möglichkeit einer Explosion zu vermeiden, einen Theil der Kohle durch Mehl, Kleie, Stärkmehl oder eine andere, im feuchten Zustande schleimige Substanz zu ersetzen. A. de Trets (4) will ein Sprengpulver bereiten durch Imprägniren von 27,5 Th. ausgezogener Gerberlohe mit der Lösung von 52,5 Th. salpeters. Natron, Zumischen von 20 Th. Schwefel zu der noch nassen Masse und Trocknen.

Augendre hatte 1850 für die Zusammensetzung eines als Schiefspulver verwendbaren Gemenges 1 Th. gelbes Blutlaugensalz, 1 Th. Rohrzucker und 2 Th. chlors. Kali angegeben. Irriger Weise war in den meisten Zeitschriften (5) das Verhältnifs zu 1 Th. Blutlaugensalz, 2 Th.

(1) Aus d. Oesterr. Gewerbebl. 1860, Nr. 1 in Chem. Centr. 1860, 744; Dingl. pol. J. CLIX, 137. Anthon giebt hier auch folgende Bestimmungen des spec. Gewichtes *A* wässeriger schwefliger Säure bei dem Procentgehalt *B* an wasserfreier Säure :

A :	1,046	1,036	1,031	1,027	1,023	1,020	1,016	1,013	1,009	1,005
B :	9,54	8,59	7,63	6,68	5,72	4,77	3,82	2,86	1,90	0,95

— (2) Aus d. Polytechn. Notizbl. 1860, Nr. 4 durch d. Polytechn. Centralbl. 1860, 616 in Chem. Centr. 1860, 396. — (3) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, November 1859, 84 durch d. Polytechn. Centralbl. 1860, 476 in Dingl. pol. J. CLVI, 78. — (4) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, Februar 1860, 142 durch d. Polytechn. Centralbl. 1860, 476 in Dingl. pol. J. CLVI, 77; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 475. — (5) Auch im Jahresber. f. 1850, 639.

Rohrzucker und 2 Th. chlors. Kali angegeben worden. J. J. Pohl (1), welchem zuerst nur diese unrichtige Vorschrift bekannt war, erhielt nach ihr ein nur langsam abbrennendes und viel kohligen Rückstand lassendes Pulver; ein sehr gut abbrennendes Präparat aber durch Mengen von 28 Th. Blutlaugensalz, 23 Rohrzucker und 49 chlors. Kali. Dieses Mengenverhältnifs entspricht für diese drei Substanzen nahe dem Aequivalentverhältnifs 1 : 1 : 3; Pohl hält es für wahrscheinlich, dafs die Wirkung dieses Pulvers auf dem Vorgang :

Schiefspulver.

$$K_2FeCy_3, 3HO + C_{12}H_{11}O_{11} + 3(KO, ClO_5)$$
$$= 2KCy + 3KCl + FeC_2 + N + 6CO_2 + 6CO + 14HO$$

beruhe. Bezüglich der theoretischen Vergleichung der Wirksamkeit dieses Schiefspulvers und des gewöhnlichen verweisen wir auf die Abhandlung.

Unterchlorigs. Salze.

Die leichte Zersetzbarkeit des unterchlorigs. Zinkoxyds, welche bereits in der Färberei Anwendung gefunden hat (2), läfst sich nach Varrentrapp (3) auch für verschiedene andere Zwecke, die Bleicherei z. B., benutzen, und er schlägt vor, die Wirkung des Chlorkalks, statt mittelst einer Mineralsäure, mittelst Chlorzink zu verstärken und zu beschleunigen. Auch der Leichtzersetzbarkeit wegen empfiehlt Orioli (4) die unterchlorigs. Thonerde (durch Mischung der Lösungen von Chlorkalk und schwefels. Thonerde zu erhalten) als Mittel zum Bleichen und Desinficiren.

Blutlaugensalz.

Ueber die Fabrikation von Cyanverbindungen aus dem Stickstoff der Luft vgl. S. 224 f. Auf ein von J. V. Lucas angegebenes Verfahren der Blutlaugensalzfabrikation, Am-

(1) Wien. Acad. Ber. XLI, 634; J. pr. Chem. LXXXII, 160; Dingl. pol. J. CLIX, 427; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 289; Phil. Mag. [4] XXII, 58; Rép. chim. appliquée III, 246; J. pharm. [3] XXXIX, 476. — (2) Jahresber. f. 1859, 752. — (3) Aus d. Mittheil. f. d. Braunschw. Gewerbever. 1860, 24 in Dingl. pol. J. CLVIII, 378; Chem. Centr. 1861, 31. — (4) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, April 1860, 337 durch d. Polytechn. Centralbl. 1860, 799 in Dingl. pol. J. CLVII, 155; Chem. Centr. 1860, 558.

Blutlaugensalz.

moniakgas bei Weifsglühhitze auf ein Gemenge von mit Potasche imprägnirten Kohlen und Eisenfeilspähnen einwirken zu lassen, nahm J. H. Johnson (1) in England ein Patent. Gegen die von R. Hoffmann (2) geltend gemachte Ansicht, dafs bei dem gewöhnlichen Verfahren der Blutlaugensalzfabrikation das Schwefelcyankalium nicht durch Eisen zu Cyankalium umgewandelt werde, hat sich C. Noellner (3), unter Berufung auf seine früheren Mittheilungen (4), ausgesprochen und erörtert, dafs je nach der Ausführung der Glühung und namentlich je nach der Behandlung der Schmelze mit Wasser in der so entstehenden Lösung bald Schwefelcyankalium, bald keins enthalten sei; er bespricht noch, dafs der bei der Blutlaugensalzfabrikation statthabende Abgang an Kali nicht immer so erheblich sei, wie dies gewöhnlich angenommen wird, und die von R. Hoffmann bezweifelte günstige Wirkung eines Zusatzes von Kreide in gewissen Fällen.

Mörtel.

E. Mulder (5) hat das Erhärten des Luftmörtels und die zwischen diesem und den Bausteinen eintretende Vereinigung im Allgemeinen besprochen; neue Untersuchungen, welche zur Aufklärung der noch streitigen Partien des Gegenstandes dienen könnten, finden sich nicht in dem Aufsatz. — Untersuchungen über die Zusammensetzung der in der Umgegend von Köln für die Bereitung von Luft- und von hydraulischem Mörtel gebräuchlichsten Kalksorten veröffentlichte H. Vohl (6).

(1) Aus d. Practical Mechanic's Journ., Februar 1860, 289 in Dingl. pol. J. CLVI, 212. — (2) Jahresber. f. 1859, 718. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXV, 238; Dingl. pol. J. CLVII, 357; Chem. Centr. 1860, 925; J. pr. Chem. LXXXII, 258. — (4) Jahresber. f. 1858, 650. — (5) Scheik. Onderz. III deel, 1. stuk, 34. — (6) Dingl. pol. J. CLV, 359; Chem. Centr. 1860, 281.

Porcellan.

Salvetat (1) berichtete über Brianchon's Verfahren (2), Metalllüster auf Porcellan u. a. hervorzubringen.

Glas.

H. Reinsch (3) besprach die Bereitung und die Eigenschaften des aus Thonerde und entwässertem Borax bei Weifsglühhitze zusammengeschmolzenen Thonerdeglases. Ein aus gleichen Aequivalenten Thonerde und Borax (2 Th. des letzteren auf 1 Th. der ersteren) dargestelltes Glas war vollkommen klar, von der Härte des Quarzes, glänzender und das Licht stärker brechend als Kieselerdeglas, aber von Säuren (schon in der Luft eines Laboratoriums) leicht Zersetzung erleidend. — S. Merz (4) machte Mittheilung über ein aus Wasserglas und Mennige (44,44 pC. Kieselsäure, 11,11 Natron, 44,44 Mennige) dargestelltes, sehr homogenes Flintglas. J. J. Pohl (5) fand in einem dem Anlaufen unterworfenen Flintglas (aus der früher zu Ottakring bei Wien bestandenen Waldstein'schen Fabrik optischer Gläser) :

SiO_3	PbO	Fe_2O_3 u. Al_2O_3	CaO	KO	Summe
75,24	10,48	Spuren	1,48	12,51	99,71

Färben des Glases.

Pohl (6) fand in s. g. *Purpurino* aus der Fabrik von Bigaglia in Venedig 67,56 pC. Bleioxyd, 1,10 Zinnoxyd, 2,32 antimonige Säure, 28,33 Kieselsäure, Spuren von Kalk, Thonerde und Eisenoxydul (Summe 99,31); der Glasflufs zeigte unter dem Mikroscop fein abgerundete lebhaft orangerothe Theilchen in einem durchsichtigen farblosen und stellenweise gelben Glase zertheilt; Pohl erörtert, dafs der färbende Bestandtheil wohl Mennige sei, entweder dem bereits geschmolzenen Glase unmittelbar vor dem Erkalten eingerührt, oder nach dem Uebergang in

(1) Aus d. Bull. de la soc. d'encouragement, November 1859, 662 in Dingl. pol. J. CLVII, 65. — (2) Jahresber. f. 1858, 654. — (3) N. Jahrb. Pharm. XIII, 87. — (4) Aus d. Bayr. Kunst- u. Gewerbebl. 1860, 4 in Dingl. pol. J. CLV, 287; Chem. Centr. 1860, 285. — (5) Wien. Acad. Ber. XLI, 625; J. pr. Chem. LXXXII, 151. — (6) J. pr. Chem. LXXXI, 41.

Bleioxyd in dem Glasflusse etwa durch eine Art von Antempern wieder hergestellt.

Ueber die Darstellung des orangefarbenen Urangelbs hat E. Wysocky (1) Mittheilung gemacht, E. F. Anthon (2) über Uranoxyd und dessen fabrikmäfsige Darstellung.

Glasversilberung.

Levol (3) berichtete über das Petitjean'sche Verfahren (4) zur Herstellung von Silberspiegeln, wie es in der Anstalt von Brossette u. Comp. zu Paris ausgeführt wird. Ueber den Fortgang der Fabrikation von Silberspiegeln nach einem von Liebig aufgefundenen Verfahren sind Nachrichten gegeben worden (5).

Bodenkunde.

Nach J. H. van den Broek (6) gehört zu den Körpern, welche aus wässeriger Lösung durch die Ackererde absorbirt und zurückgehalten werden, bis zu einem gewissen Grade auch die Kohlensäure.

(1) Aus d. Oesterreich. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen, 1859, Nr. 48 in Dingl. pol. J. CLV, 305; Chem. Centr. 1860, 327. — (2) Dingl. pol. J. CLVI, 207; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 549; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 412; Rép. chim. appliquée II, 281. Anthon behandelt die, zweckmäfsig vorher geröstete, fein gepulverte Pechblende mit Königswasser, zieht die scharf ausgetrocknete Masse mit Wasser aus, versetzt den Auszug mit überschüssiger Soda, erhitzt zum Sieden und läfst ruhig erkalten, und concentrirt die Lösung von kohlens. Uranoxyd-Natron, wo sich dieses Salz als schweres citrongelbes krystallinisch-körniges Pulver ausscheidet (die Zusammensetzung desselben fand er = U_2O_3, CO_2 + 2 (NaO, CO_2); Dingl. pol. J. CLVI, 288; Chem. Centr. 1860, 591), welches dann wieder gelöst und mittelst salzs. oder schwefels. Ammoniaks zu ammoniakhaltigem Uranoxyd umgewandelt wird. — (3) Aus d. Bull. de la soc. d'encouragement, Mai 1860, 257 in Dingl. pol. J. CLVII, 202; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 796. — (4) Jahresber. f. 1856, 801. — (5) Dingl. pol. J. CLVII, 205; Chem. Centr. 1860, 826. — (6) Ann. Ch. Pharm. CXV, 87; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 896. Vgl. Nicklès' Bemerkungen J. pharm. [3] XXXVIII, 318.

Bodenkunde.

W. Knop und W. Wolf (1) machten Mittheilung darüber, daſs bei Einwirkung der Lösung von Kali oder Natron auf gewisse Gemengtheile des Bodens, namentlich auf eisenreichen Thon, eine eigenthümliche Contraction eintritt.

J. Pierre (2) hat seine Untersuchungen über den Gehalt des Bodens in verschiedenen Tiefen an Stickstoff, welcher in Form organischer Substanzen oder anderer Verbindungen, als salpetersaurer, darin enthalten ist, ausführlicher veröffentlicht. Nach Boussingault (3) begünstigt die Brache die Salpeterbildung in dem Boden.

Beiträge zur Lehre von der Erschöpfung des Bodens durch die Cultur veröffentlichte E. Wolff (4).

Eine unfruchtbare Kleierde aus dem Oldenburg'schen analysirte E. Harms (5).

Pflanzenentwickelung.

Boussingault (6) hat seine Untersuchungen über Pflanzenentwickelung und Bodenkunde vervollständigt und

(1) Chem. Centr. 1860, 534. — (2) Ann. ch. phys. [3] LIX, 63. Vgl. Jahresber. f. 1859, 729. — (3) Instit. 1860, 209. Vgl. Jahresber. f. 1859, 728. — (4) Aus Walz' Mittheilungen aus Hohenheim 1860, Heft 5, 161 im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 272. — (5) Arch. Pharm. [2] CIII, 33. — (6) Agronomie, chimie agricole et physiologie, 2. éd. Der I. Bd. (Paris, 1860) enthält Untersuchungen darüber, ob die Pflanzen den freien Stickstoff der Atmosphäre assimiliren, über die Wirkung des Salpeters auf die Pflanzenentwickelung, über den Einfluſs des assimilirbaren Stickstoffs im Dünger auf die Pflanzenentwickelung, über die Wirkung des phosphors. Kalks im Dünger, und Betrachtungen über die Ackererde in ihren Wirkungen auf die Vegetation. Der II. Band (1861) enthält Untersuchungen über die s. g. Düngererde und die Ackererde überhaupt, eine Anweisung zur Anlage von Salpeterplantagen, Untersuchungen über die salpeters. Salze im Boden und in natürlich vorkommenden Wassern, über die in der Ackererde eingeschlossene Luft, über die absorbirenden Eigenschaften der Ackererde, über die Bestimmung des Ammoniaks in Wassern und den Gehalt an demselben in Regen, Schnee, Thau und Nebel, über die quantitative Bestimmung der Salpetersäure neben organischen Substanzen, über den Gehalt an dieser Säure in Regen, Nebel, Thau und Hagel, dann Versuche darüber, ob der freie Stickstoff der Atmosphäre bei der Entwickelung von Schimmelpflanzen mitwirkt, u. a.

Pflanzenentwickelung. zusammengestellt zu veröffentlichen begonnen. G. Ville hat, als Beiträge zur Erkenntniſs der Wichtigkeit der für die Pflanzenproduction in Betracht kommenden Agentien, Untersuchungen veröffentlicht über die Wirkung des Kali's (1) und darüber, ob das Natron das Kali ersetzen kann (2), und vergleichende Untersuchungen über die Wirkung von salpeters. Salzen und von Ammoniaksalzen (3).

J. Pierre (4) veröffentlichte Untersuchungen über die Zusammensetzung der Rapspflanze und die Vertheilung der Bestandtheile auf die einzelnen Organe der Pflanze in den verschiedenen Phasen ihrer Entwickelung, und über die Zusammensetzung der Stoppeln; S. Cloëz (5) über den Oelgehalt des Samens, die Asche des Stengels und des Samens und die Cultur überhaupt von *Glaucium flavum* DC.; Anderson (6) über die Zusammensetzung der Turnips in verschiedenen Vegetationsperioden.

Dünger und Düngerwirkung. A. Mallet (7) machte Mittheilungen über das Düngen mit Ammoniaksalzen, Boussingault (8) über den Salpetersäuregehalt verschiedener Guanoarten, J. Girardin und E. Marchand (9) über die Zusammensetzung der Häringslaken und die Verwendung derselben in der Agricultur. Versuche über Conservirung und Concentrirung des Harns, zur Benutzung desselben für die Landwirth-

(1) Compt. rend. LI, 246. — (2) Compt. rend. LI, 437. — (3) Compt. rend. LI, 874; Instit. 1860, 394; Rép. chim. appliquée II, 385. — (4) Ann. ch. phys. [3] LX, 129; im Ausz. Compt. rend. L, 459; Rép. chim. appliquée II, 329; J. pharm. [3] XXXVIII, 447. — (5) Ann. ch. phys. [3] LIX, 129. — (6) Aus d. Journ. of Agric. and Transact. of the Highland Soc., 1860, Nr. 68 u. 69 in Chem. Centr. 1860, 785. — (7) Compt. rend. LI, 102. — (8) Compt. rend. L, 887; Instit. 1860, 178; J. pharm. [3] XXXVII, 432; J. chim. méd. [4] VI, 448; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 473; Chem. Centr. 1860, 623. Ueber das Vorkommen, die Zusammensetzung u. a. des Guano's vgl. Boussingault in Compt. rend. LI, 844; Rép. chim. appliquée II, 376. — (9) Compt. rend. L, 273; Instit. 1860, 58; mit den einzelnen Analysen J. pharm. [3] XXXVII, 89; Rép. chim. appliquée II, 34.

Dünger und Düngerwirkung.

schaft, theilte Alex. Müller (1) mit. L. L'Hôte (2) veröffentlichte vergleichende Analysen der Kothjauche und der aus dem Unrath von Paris dargestellten Poudrette, J. Girardin (3) Analysen von concentrirterem und verdünnterem Abtritts-Unrath aus der Gegend von Lille, Hervé-Mangon Analysen von solchem Unrath aus Paris (4). Aus Abfällen der Schlächtereien und anderen thierischen Theilen fabricirt Rohart Dünger-Prefskuchen, über welche chemische Untersuchungen bekannt geworden sind (5).

Ueber die Verwendung des phosphors. Kalks (6) als Düngemittel haben Vibraye (7) und Boblique (8) Mittheilungen gemacht, S. W. Johnson (9) über die Verwendung des grünen sandigen Mergels von New-Jersey.

A. Völcker (10) berichtete über Versuche, ausgeführt auf dem Felde und im Laboratorium, über die Bestandtheile von Düngerarten, die für verschiedene Culturpflanzen wirksam sind. J. B. Lawes und J. H. Gilbert beschrieben die Erfolge ihrer Versuche über die Wirkung verschiedener Düngerarten auf Wiesenland (11) und auf

(1) J. pr. Chem. LXXXI, 452. — (2) Ann. ch. phys. [3] LX, 197; im Ausz. J. pharm. [3] XXXVIII, 449. Ueber die Desinfection von unterirdischen städtischen Kanälen mit Luftzügen und Gossen-Einflüssen vgl. Grouven in Dingl. pol. J. CLVI, 54. — (3) Compt. rend. LI, 751; Rép. chim. appliquée II, 396. — (4) J. chim. méd. [4] VI, 373. — (5) Rép. chim. appliquée II, 40; Chem. Centr. 1860, 789. — (6) Ueber die Fabrikation des s. g. Kalksuperphosphats in England hat Dullo Mittheilungen gemacht (Dingl. pol. J. CLVIII, 422). Bemerkungen über die Darstellung und Untersuchung des s. g. sauren phosphors. Kalks hat R. Weber veröffentlicht (Pogg. Ann. CIX, 505; im Ausz. Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 101; Chem. Centr. 1860, 593), und Bemerkungen zu diesen Bemerkungen Erlenmeyer (Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 351). — (7) Compt. rend. L, 984. — (8) Compt. rend. LI, 763. — (9) Rép. chim. appliquée II, 33. — (10) Rep. 29. Br. Assoc., Reports, 31. — (11) Journ. of the R. Agric. Soc. of England XIX, Part 2 u. XX, Parts 1 u. 2; Anzeige der Untersuchung in Rep. 29. Br. Assoc., Notices and Abstracts, 70.

rothen Klee (1). Stammer (2) theilte einige Düngungsversuche für Runkelrüben mit.

Nahrungsmittel. J. B. Lawes und J. H. Gilbert (3) haben ihre Untersuchungen über die Zusammensetzung verschiedener Schlachtthiere jetzt ausführlich veröffentlicht; innerhalb der diesem Jahresbericht gesteckten Grenzen läſst sich kein Auszug aus dieser Abhandlung geben (4).

J. Pierre (5) hat über den Nahrungswerth der jungen Triebe der Stechpalme (*Ilex aquifolium* L.), welche in einzelnen Gegenden der Bretagne im Winter zum Viehfutter verwendet werden, namentlich über den Gehalt derselben an Trockensubstanz und an Stickstoff, Untersuchungen veröffentlicht.

Mehl. C. Puscher's (6) Angabe, daſs eine Beimischung von Kartoffelstärkmehl zu Mehl oder Waizenstärkmehl an dem Geruch nach Fuselöl erkannt werden könne, welcher sich bei dem Uebergieſsen mit Schwefelsäure (der erkalteten Mischung von 2 Th. engl. Säure und 1 Th. Wasser) entwickele, fand E. Spiess (7) nicht bestätigt.

Brod. Mège-Mouriès (8) hat eine eingehendere Darlegung seiner Untersuchungen über die Zusammensetzung des Waizenkorns und die Einwirkung der verschiedenen in die Kleie übergehenden Gewebe auf das Stärkmehl (9)

(1) Journ. of the R. Agric. Soc. of England XXI, Part 1. — (2) Dingl. pol. J. CLVII, 458. — (3) Phil. Trans. f. 1859, Part II, 493 bis 680. — (4) Vorgängige Anzeigen der Untersuchung und der Resultate wurden schon citirt im Jahresber. f. 1858, 656. — (5) Ann. ch. phys. [3] LIX, 380; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 814. — (6) Dingl. pol. J. CLV, 391. — (7) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 394. — (8) Compt. rend. L, 467; J. pharm. [3] XXXVII, 335; Dingl. pol. J. CLVI, 231. — (9) Vgl. Jahresber. f. 1859, 733 (die hier besprochene Abhandlung findet sich auch Dingl. pol. J. CLV, 310).

Brod.

veröffentlicht; sein Verfahren, unter vollständigerer Ausnutzung des Getreides gutes und nahrhaftes Weifsbrod zu bereiten, wurde schon früher besprochen (1). Wir verweisen auf diese neue, durch eine Abbildung verdeutlichte Abhandlung. — Ueber Brod, welches mit Gährung des Taiges, und über solches, welches nach seinem Verfahren (2) mit Zuführung von Kohlensäure beim Ankneten des Taiges bereitet ist, und den verschiedenen diätetischen Werth dieser Brodarten hat Dauglish (3) Mittheilungen gemacht; er findet das in letzterer Weise bereitete (*aërated*) Brod namentlich deshalb gesünder, weil es keine Essigsäure noch Hefe enthält und weil aufserdem in ihm ein wirksames Verdauungs- und Assimilationsagens, das Cerealin (4), noch unverändert vorhanden ist. — Um den zur Entwickelung von Kohlensäure beim Brodbacken zusammen mit Soda häufig (in Amerika) angewendeten Weinstein zu vermeiden, hat Horsford (5) ein saures Kalkphosphat dargestellt, welches an der Stelle des Weinsteins angewendet gutes (*phosphated*) Brod gebe.

Zuckerfabrikation.

Auf Untersuchungen Leplay's (6) über die s. g. weifse schlesische Runkelrübe — die namentlich den Zuckergehalt des Saftes bei verschiedenem Aeufseren der Pflanze oder Wurzel und in verschiedenen Zeiten der Entwickelung, den Einflufs der Bodenart auf den Zuckergehalt (in kalkhaltigem Boden werde dieser Gehalt vorzugsweise gesteigert) und die Veränderung der Zusammensetzung der mit den Wurzeln in unmittelbarer Berührung stehenden Theile des Bodens bei der Ausbildung der Pflanze betreffen — könnnen wir hier nur hinweisen.

(1) Jahresber. f. 1856, 809 ff. — (2) Jahresber. f. 1858, 657; f. 1859, 784. Oppenheim's Beschreibung des Verfahrens J. pr. Chem. LXXXII, 488; Dingl. pol. J. CLX, 457. — (3) Aus d. London Medical Times and Gazette 1860, I, 468 in Sill. Am. J. [2] XXX, 329. — (4) Jahresber. f. 1856, 809. — (5) Aus d. Scientific American in Chem. News II, 174; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIII, 192. — (6) Compt. rend. LI, 166, 201; Rép. chim. appliquée II, 233, 276.

Zuckerfabrikation.

Bemerkungen über den Zuckergehalt des Saftes von Runkelrüben (namentlich der in Samen geschossenen, ferner über den ungleichen Zuckergehalt der einzelnen Theile der Rübe und über den Zuckergehalt der Rüben je nach der Zeit der Aussaat) und über die Zuckerbestimmung durch Polarisation hat Stammer (1) veröffentlicht; Derselbe auch (2) über den Zuckergehalt und die Veränderlichkeit der verdünnten Rübensäfte.

Stammer besprach ferner ausführlich das Verhalten des Rübenbrei's zum Kalk (3). Ueber die Entkalkung der Zuckersäfte haben Dullo (4) und Stammer (5) Mittheilungen gemacht; über das Behandeln der Zuckersäfte mit Kalk und dann mit Kohlensäure auch Meschelynk u. Lionnet (6), Possoz u. Périer (7) und Maumené (8); wir können hier auf den Inhalt dieser Aufsätze und die von Maumené erhobenen Prioritätsreclamationen nicht weiter eingehen. Stammer (9) veröffentlichte Beiträge zur Kenntnifs der Zusammensetzung des Zuckersaftes in den verschiedenen Stadien der Fabrikation (bei Anwendung von Kalk und Kohlensäure), namentlich zur Gewinnung von Anhaltspunkten zur Beurtheilung, wie genau sich die Zusammensetzung des Saftes durch das Aräometer und den Polarisationsapparat bestimmen läfst und wie grofs der Einflufs des Salzgehaltes des Saftes auf die Aräometeranzeigen ist (10).

(1) Dingl. pol. J. CLV, 378; Chem. Centr. 1860, 295. — (2) Dingl. pol. J. CLVI, 215. — (3) Dingl. pol. J. CLVIII, 42 u. 131. — (4) Dingl. pol. J. CLV, 68; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 228. — (5) Dingl. pol. J. CLV, 229. — (6) In dem S. 692 angef. Aufsatz; ferner in Beziehung auf Maumené Compt. rend. LI, 362; ferner Compt. rend. LI, 1017. — (7) Compt. rend. LI, 204; Dingl. pol. J. CLVIII, 145; ferner (gegen Maumené) Compt. rend. LI, 410. Vgl. Rép. chim. appliquée II, 275. — (8) In Beziehung auf Meschelynk u. Lionnet Compt. rend. LI, 250; in Beziehung auf Possoz u. Périer Compt. rend. LI, 296 u. 664. — (9) Dingl. pol. J. CLVII, 362. — (10) Vgl. auch S. 676.

Zuckerfabrikation.

Ein ihm eigenthümliches Bearbeiten des Rübensaftes (Anwendung von Kalk, Erhitzen bis zum Sieden der Flüssigkeit, Einleiten mit Luft gemischter schwefliger Säure in die Flüssigkeit) ist von Chatelain (1) beschrieben und für ihn und Durieux in Frankreich patentirt worden. Das schon früher vorgeschlagene und verworfene Verfahren, basisch-essigs. Bleioxyd bei der Zuckerfabrikation zum Läutern des Zuckersaftes anzuwenden (2), ist von Debray wieder in Anregung gebracht worden (3). An die Anwendung des Baryts in der Zuckersiederei (4) hat Barreswil (5) erinnert. Ein Verfahren zur Beseitigung der färbenden und verunreinigenden Substanzen aus dem Rübensafte durch Zusatz von Alkohol, um die Anwendung der Knochenkohle zu vermeiden, beschrieb Pesier (6). Ueber das Bleichen des Rohzuckers mittelst schwefliger Säure machte Moinier (7) Mittheilungen; Derselbe veröffentlichte auch (8) Analysen verschiedener Rüben-Rohzucker und Melassen, W. Wallace (9) Analysen verschiedener Colonial-Rohzucker und Melassen, zusammen mit allgemeineren Bemerkungen über Zuckerraffiniren.

Bier.

Einer Abhandlung von W. Stein (10) über die Zusammensetzung des Malzes, verglichen mit der der Gerste und der Trebern, entnehmen wir Folgendes. Es wurde gefunden der Wassergehalt in lufttrockener Gerste = 10,5 bis 14,7 pC., in Luftmalz = 11,3 bis 14,3 pC., in Darrmalz = 10,3 bis 10,5 pC., in den Keimen von Luftmalz = 10,3

(1) Instit. 1860, 283. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1106; f. 1849, 704; f. 1850, 680. — (3) Vgl. Payen in Compt. rend. L, 923. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 681; f. 1853, 753. — (5) Rép. chim. appliquée II, 169. — (6) Aus d. Breslauer Gewerbebl. März 1861, Nr. 6 in Dingl. pol. J. CLIX, 457. Vgl. auch Rép. chim. appliquée II, 170. — (7) Rép. chim. appliquée II, 326. — (8) Rép. chim. appliquée II, 359. — (9) Chem. News II, 40. — (10) Aus d. Polytechn. Centralbl. 1860, 481 in Chem. Centr. 1860, 449 u. 471; im Ausz., durch d. Schweiz. Polytechn. Zeitschr. 1861, VI, 20, in Dingl. pol. J. CLIX, 466.

Bier. bis 10,5 pC., in Grünmalz 45,4 bis 50,8 pC.; ferner die procentische Zusammensetzung der wasserfreien Substanzen (theilweise im Mittel mehrerer Bestimmungen) :

	Gerste	Luftmalz	Darrmalz	Keime
Proteïnstoffe a *) :	1,258	2,131	1,985	15,875
Proteïnstoffe b *) :	10,938	9,801	9,771	14,738
Zellensubstanz	19,864	19,676	18,817	35,686
Dextrin	6,500	7,559	8,232	—
Fett	3,556	2,922	3,379	—
Asche	2,421	2,291	2,291	9,245
Extractivstoff	0,896	4,000	4.654	—
Stärkmehl †)	54,282	51,553	50,876	—

*) lösliche. — **) unlösliche. — †) aus der Differenz.

Auch über den Farbstoff der Gerste und des Malzes und die darin enthaltenen Riechstoffe hat Stein Versuche angestellt, die aber noch nicht zu befriedigenden Resultaten geführt haben.

Ueber die Reinigung der Bierhefe und ihre Verwendung statt der Oberhefe hat C. Trommer (1) Mittheilungen gemacht.

Ein Verfahren zur Bestimmung des Extractgehaltes im Bier (Abdampfen desselben in einer besonders construirten U förmigen Röhre mittelst eines übergeleiteten Stromes trockener Luft bei 100°) hat A. Vogel d. j. (2) beschrieben; nach demselben fand er in Münchener Winterbier 5,2, in Bockbier 9,1 pC. feste Bestandtheile.

Wein. Dasselbe Verfahren hat Vogel auch (3) zur Bestimmung der nicht flüchtigen Bestandtheile des Weines angewendet, und in weifsem Frankenwein 2,02, in rothem badischem Wein 2,26 pC. solche Bestandtheile gefunden.

(1) Aus d. landwirthschaftl. Centralbl. durch Wagner's Jahresber. über d. Fortschr. d. chem. Technol. in Dingl. pol. J. CLVIII, 70; Chem. Centr. 1860, 867. — (2) Aus N. Repert. Pharm. IX, 241 in Dingl. pol. J. CLVIII, 300; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 48. — (3) Aus N. Repert. Pharm. IX, 365 in Dingl. pol. J. CLVIII, 306; N. Jahrb. Pharm. XIV, 235; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 48.

Eine Anzahl Schweizer-Weine hat Chr. Müller (1) untersucht.

E. F. Anthon (2) hat Beiträge zur Gährungschemie publicirt : über das Verhältnifs zwischen Bildung und Wirkung der Hefe bei der geistigen Gährung; über die Bildung von Aceton bei der freiwilligen Zersetzung des Traubenzuckers (eine gesättigte Lösung von reinem Traubenzucker in einer theilweise damit gefüllten Flasche jeden Tag umgeschüttelt, unter zeitweiligem Oeffnen des Stopfens, entwickle deutlichen Geruch nach Aceton); über die Gerüche des Weins; über die Schimmelsporen in der Atmosphäre als Einleiter der Selbstgährung; und über die Wichtigkeit des reinen Traubenzuckers zur Weinbereitung.

Weingeist.

W. Stein (3) beschrieb ein von ihm zur Entdeckung der Fuselöle im Weingeist angewendetes Verfahren (Zusatz des Weingeists zu gepulvertem Chlorcalcium, so dafs dieses nafs erscheint, Zudecken des Gefäfses, und Beachtung, ob in kürzerer oder längerer Zeit Fuselgeruch bemerkbar ist). Van de Velde (4) beschrieb das Entfuseln des Weingeists durch Abkühlen und Filtriren (unterhalb 15° halte der Weingeist kein Fuselöl gelöst); Varrentrapp (5) hat hervorgehoben, dafs die entfuselnde Wirkung des Chlorkalks durch Zusatz von Chlorzink (Bildung von leicht zersetzbarem unterchlorigs. Zinkoxyd) erheblich verstärkt werden kann.

Gunning (6) gab eine vorläufige Mittheilung über den Bestandtheil des durch Gährung des zuckerhaltigen Krappwaschwassers erhaltenen Weingeists, welcher diesem,

(1) Aus d. Schweizer. Zeitschr. f. Pharm. 1861, 1 in Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 115. — (2) Dingl. pol. J. CLVII, 218, 297. — (3) Aus d. Polytechn. Centralbl. 1859, 1627 in Dingl. pol. J. CLV, 159. — (4) Aus Armengaud's Génie industriel, Juli 1860, 48 in Dingl. pol. J. CLVII, 240. — (5) In der S. 695 angef. Abhandl. — (6) J. pr. Chem. LXXXI, 250; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 80; J. pharm. [3] XXXIX, 71.

Weingeist. namentlich den bei der Destillation zuerst übergehenden Portionen, den eigenthümlichen Geruch verleiht. Durch wiederholte fractionirte Destillationen, wo jedesmal nur das zuerst Uebergehende weiter in Arbeit genommen wurde, Sättigen des zuletzt erhaltenen Destillats mit Chlorcalcium, Abdestilliren des bei 70° Flüchtigen und Versetzen dieses Destillats mit starker Chlorcalciumlösung wurde der riechende Bestandtheil als aufschwimmende leichtbewegliche Flüssigkeit erhalten, die intensiv nach Aldehyd und s. g. Lampensäure riecht, mit Aetzkalk entwässert bei 66 bis 73° siedete und das spec. Gew. 0,876 bei 6°,5 ergab, leicht entzündlich ist, sich in Wasser ziemlich leicht löst, Silbersalze nicht reducirt, durch Schwefelsäurehydrat verkohlt, durch Salpetersäure (ohne Oxalsäurebildung) heftig oxydirt, durch ätzende Alkalien sofort schon in der Kälte gebräunt und verharzt wird.

Tabak. Schlösing (1) hat mitgetheilt, daſs der beim Rauchen das Feuer gut haltende und nicht kohlende (d. i. eine poröse leichtverbrennliche Kohle bildende) Tabak diese Eigenschaft wesentlich einem genügenden Gehalt an Kalisalzen organischer Säuren verdankt; die Asche von solchem Tabak giebt an Wasser kohlens. Kali ab, die Asche eines nicht das Feuer haltenden nicht. Nach einer weiteren Mittheilung Schlösing's (2) ergaben in der Nähe von Paris angestellte Versuche, daſs kaliarmer Boden, der einen nur schwer verbrennenden Tabak wachsen lieſs, mit kalihaltigen Substanzen gedüngt besser brennenden Tabak gab.

---

(1) Compt. rend. L, 642; Instit. 1860, 117; Dingl. pol. J. CLVII, 305; J. pr. Chem. LXXXI, 143; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 344. — (2) Compt. rend. L, 1027; J. pr. Chem. LXXXI, 146; Dingl. pol. J. CLVII, 308; im Ausz. Rép. chim. appliquée II, 226; Chem. Centr. 1860, 637.

Brennstoffe.

Hilkenkamp und Kemper (1) untersuchten Anthracitkohlen vom Piesberg bei Osnabrück, Scheurer-Kestner (2) Anthracit aus der Gegend von Offenburg in Baden, E. Hartig (3) die Heizkraft der sächsischen Steinkohlen, Moissenet (4) die Steinkohle von Ronchamp, Tournaire (5) verschiedene französische Steinkohlen, Estaunié (6) eine Anzahl Steinkohlen des Departements d. Saône-et-Loire. J. Leadbetter (7) bestimmte den Chlorgehalt verschiedener schottischer Kohlen; über den Arsengehalt von Steinkohlen vgl. S. 170. A. Stromeyer (8) untersuchte die (wohl als Asphalt zu betrachtende) s. g. Bentheimer Kohle, H. How (9) die s. g. Oel-Kohle (ein bituminöses Fossil) von Pictou in Neu-Schottland. — Bezüglich des Torfes untersuchten W. Schmidt (10) Torfarten aus der Umgegend von St. Petersburg und von einem Lager in der Nähe von Twer, J. Nessler (11) Torf aus verschiedenen Lagern Badens. F. H. Schröder (12) und A. Vogel d. j. (13) machten Mittheilungen über das Verhältnifs des Maschinentorfes zum Stichtorf, J. R. Wagner (14) untersuchte den Prefstorf aus dem Torfwerke

(1) Arch. Pharm. [2] CI, 147; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 395; Chem. Centr. 1860, 350. — (2) Bull. soc. chim., séance du 28 Décembre 1860. — (3) Im Ausz. aus Hartig's Untersuchungen über die Heizkraft der Steinkohlen Sachsens, Leipzig 1860, durch d. Mittheil. d. Hannover'schen Gewerbevereins 1860, 25 in Dingl. pol. J. CLVI, 121. — (4) Ann. min. [5] XVII, 16. — (5) Daselbst, 53 ff. — (6) Daselbst, 367. — (7) Chem. News II, 218; Dingl. pol. J. CLIX, 288; J. pr. Chem. LXXXII, 518. — (8) Im Ausz. aus d. X. Jahresber. d. naturhist. Gesellsch. zu Hannover, 1860, 338 in Jahrb. Min. 1861, 189. — (9) Sill. Am. J. [2] XXX, 74; im Ausz. Jahrb. Min. 1860, 717. How giebt zugleich eine Vergleichung der Zusammensetzung mehrerer oft unter der Bezeichnung Kohle mitbegriffener Fossile. — (10) Aus d. Polytechn. Centralbl. 1860, 1281 in Chem. Centr. 1860, 804. — (11) Aus d. Bad. landwirthsch. Correspondenzbl. 1860, 142 in Jahrb. Min. 1861, 81. — (12) Dingl. pol. J. CLVI, 128; ferner CLVII, 39. — (13) Dingl. pol. J. CLVI, 302; ferner CLVII, 224. — (14) Aus d. bayr. Kunst- u. Gewerbebl., October 1860 in Chem. Centr. 1861, 87.

Brennstoffe.

Kolbermoor in Südbayern; Tunner (1) gab Auskunft über die Torfbereitung in Schweden, namentlich zu Lesjöfors, und W. Leo (2) über die Torfbereitung im Hannover'schen, namentlich auf dem Hüttenwerke zu Neustadt am Rübenberge.

B. Silliman d. j. (3) machte Mittheilung über die Verbrennung von feuchtem Brennstoff (Torf, ausgepreſstem Zuckerrohr u. a.) in einem von M. Thompson construirten Ofen, wo die sonst bei dem Verbrennen solchen Brennstoffs mit dem Wasserdampf, Kohlenoxydgas u. a. verloren gehende Wärme in der Art gewonnen werden soll, daſs in einem besonders heiſsen Theil des Ofens, bei fast vollständigem Abschluſs des Zutrittes der äuſseren Luft, das feuchte Brennmaterial sich für die Unterhaltung der Verbrennung selbst sorgen soll durch Zersetzung des Wasserdampfs, indem Kohlenstoff und Kohlenoxyd auf diesen bei sehr hoher Temperatur einwirken.

Leuchtstoffe. Paraffin u. a. Kohlenwasserstoffe zur Beleuchtung.

L. Unger (4) machte Mittheilungen über die Beschaffenheit und das Vorkommen der zur Theergewinnung sich vorzüglich eignenden Braunkohlen und die Verarbeitung des Theers auf Paraffin, Photogen und Solaröl, ferner (5) über die qualitative und quantitative Verschiedenheit der Theerausbeute der Braunkohlen, bezüglich der äuſseren Beschaffenheit und Lagerungsverhältnisse derselben, H. Perutz (6) über die Retortenöfen der (Braun-

(1) Aus d. berg- u. hüttenmänn. Zeitung 1860, Nr. 21 in Dingl. pol. J. CLVI, 320. — (2) Aus Hartmann's berg- u. hüttenmänn. Zeitung 1860, Nr. 47 in Dingl. pol. J. CLVIII, 436. — (3) Sill. Am. J. [2] XXX, 243; Dingl. pol. J. CLIX, 103; Chem. News III, 151, 163 (ohne die Abbildungen). — (4) Dingl. pol. J. CLV, 41; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 515. — (5) Dingl. pol. J. CLVIII, 222; im Ausz. Rép. chim. appliquée III, 240. — (6) Dingl. pol. J. CLV, 56.

kohlen verarbeitenden) Photogen- und Paraffinfabrik Wilhelmshütte bei Oscherschleben, C. Zincken (1) über die Leuchtkraft der Destillationsproducte der Braunkohlen u. a. Dumoulin und Cotelle (2) beschrieben ein Mittel, schweres Steinkohlenöl zur Beleuchtung verwendbar zu machen. Bezüglich der Fabrikation von Oelen, die zur Beleuchtung dienen sollen, durch Destillation fossiler Substanzen findet sich Manches Lehrreiche, namentlich das Geschichtliche und Literarhistorische Betreffende, in F. H. Storer's (3) Besprechung eines einschlägigen Werkes von Antisell (4). Die Ausbeute an solchen Oelen, Paraffin u. a. aus verschiedenen Arten russischen Torfes untersuchte W. Schmidt (5). Ueber das galizische Bergöl und seine technische Verwendung sind weitere Mittheilungen gemacht worden (6), und die Verwendbarkeit desselben zur Fabrikation von Photogen und Solaröl hat H. Schwarz (7) besprochen.

Paraffin u. a. Kohlenwasserstoffe zur Beleuchtung.

C. Stammer (8) hat Versuche angestellt über die Bereitung von Leuchtgas aus Melasse und aus den Rückständen der Maceration trockener Runkelrüben; Derselbe (9) veröffentlichte vergleichende Versuche über die Leuchtkraft des Holzgases bei verschiedenem Gehalt an Kohlensäure, bei Anwendung verschiedener Brenner. Haas (10) machte Mittheilungen über Schieferölgas. Beschrieben wurde (11)

Leuchtgas.

(1) Dingl. pol. J. CLV, 128, 215. — (2) Aus d. Verhandl. d. niederösterreich. Gewerbever. durch d. Polytechn. Centralbl. in Chem. Centr. 1860, 686. — (3) Sill. Am. J. [2] XXX, 112, 254. — (4) The Manufacture of Photogenic or Hydro-Carbon Oils from Coal and other Bitouminous Substances capable of supplying Burning Fluids, New-York and London 1859. — (5) In der S. 709 angef. Abhandl. — (6) Aus d. Oesterreich. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1860, Nr. 16 in Dingl. pol. J. CLVI, 463. — (7) Aus d. Oesterreich. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1860, Nr. 21 in Dingl. pol. J. CLVI, 464. — (8) Dingl. pol. J. CLV, 348. — (9) Dingl. pol. J. CLV, 354; Chem. Centr. 1860, 322. — (10) Aus d. Württemb. Gewerbebl. 1860, Nr. 9 durch d. Polytechn. Centralbl. 1860, 527 in Chem. Centr. 1860, 437. — (11) Aus Armengaud's Génie industriel, Juni 1860, 329 in Dingl. pol. J. CLVIII, 259.

Leuchtgas. das verbesserte Verfahren, nach welchem jetzt zu Narbonne s. g. Wassergas dargestellt wird (1). G. Wunder (2) untersuchte das Steinkohlenleuchtgas, welches zu Chemnitz in Verbrauch kam. Erfahrungen über das Laming'sche Gasreinigungsmittel (3) (salzs. Eisenoxydul mit Kalk) hat H. Schwarz (4) berichtet, Bleekrode (5) über die Reinigung des Leuchtgases mittelst Eisenoxyd; Laming (6) besprach die Anwendung ammoniakalischen Wassers zum Reinigen des Leuchtgases. Die Bestimmung des spec. Gew. von Gasarten, insbesondere des Leuchtgases, für technische Zwecke (als Ballon dient ein Gefäfs aus Metallblech) besprach Lipowitz (7); einen Apparat zur Bestimmung des spec. Gewichtes von Leuchtgas durch die Ermittelung der Geschwindigkeit des Ausströmens aus enger Oeffnung in dünner Platte (8) beschrieb N. H. Schilling (9); eine Vorrichtung, das spec. Gew. von Leuchtgas und die Aenderungen in demselben stetig beobachten zu können, haben Bosscha und Ledoir (10) angegeben. Einen als

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 663; f. 1859, 745. — (2) J. pr. Chem. LXXX, 231. — (3) Jahresber. f. 1850, 685. — (4) Dingl. pol. J. CLV, 34; Polytechn. Centralbl. 1860, 530; Chem. Centr. 1860, 409. — (5) Rép. chim. appliquée II, 352; aus d. Bull. de la soc. d'encouragement, Juli 1860, 446 in Dingl. pol. J. CLIII, 268. — (6) Aus d. London Journ. of Gas-Lightning VIII, 365 in Rép. chim. appliquée II, 129. Zu Gunsten dieses Verfahrens, die Kohlensäure und den Schwefelwasserstoff des Leuchtgases in die leichter sich beseitigen lassenden Ammoniakverbindungen überzuführen, spricht sich Storer (Rép. chim. appliquée II, 131) aus. — (7) Dingl. pol. J. CLVI, 188; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 452. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1857, 12. — (9) Aus d. Journ. f. Gasbeleuchtung, December 1859, 370 in Dingl. pol. J. CLV, 194. — (10) Chem. News I, 111. In einer mit Quecksilber abgesperrten Glasglocke, in welche das Leuchtgas ein- und aus welcher dasselbe wieder austritt, befindet sich an einer empfindlichen Zeigerwage eine grofse leichte geschlossene Glaskugel; je nach dem spec. Gew. des die Glaskugel umgebenden Gases ist das Gewicht der Kugel und die Anzeige der Zeigerwage verschieden. Es ist indessen nicht Rücksicht darauf genommen, dafs die Anzeigen der Wage unrichtig werden, wenn sich an der Glaskugel Substanzen, die im Gas dampfförmig enthalten waren, condensiren.

„Gasprüfer“ bezeichneten Apparat zur Bestimmung des Werthes des Leuchtgases beschrieb O. L. Erdmann (1); dieser Apparat mifst die Leuchtkraft nicht direct, giebt aber die Fähigkeit eines Leuchtgases an, beim Brennen aus der dafür geeigneten Brennereinrichtung Licht zu entwickeln, und zwar giebt die Menge atmosphärischer Luft, welche einem Leuchtgase beigemischt werden mufs, um dessen Leuchtkraft zu vernichten, ein Mafs für den Werth ab, welchen das Gas als Leuchtmaterial besitzt; bezüglich der Art, wie dieses Princip in Erdmann's Gasprüfer in Ausführung gebracht ist, müssen wir auf die Abhandlungen verweisen.

Fette.

Th. Anderson (2) giebt folgende Resultate der Analysen verschiedener Oelsamen :

A Leinsamen; *B* englischer Raps; *C* Erdnufs (geschält); *D* Baumwollensamen (geschält); *E* Dottersamen; *F* Nigersamen (*Guizotea oleifera*); *G* Sesam; *H* Sonnenblumensamen; *I* Samen einer Sinapis-Art (*Yellow Guserat rape-seed*) :

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*	*I*
Wasser	7,50	7,12	6,24	6,57	5,75	7,02	4,54	6,19	5,60
Oel	34,00	36,81	41,23	31,28	28,18	43,22	37,02	34,74	45,51
Eiweifssubstanz	24,44	21,50	28,25	31,86	28,31	19,37	18,87	13,29	15,50
Gummi, Zucker u. a. } Holzfaser }	30,73	28,73	7,16	14,82	12,16	12,37	19,13	23,95	14,58
		6,86	13,87	7,30	9,06	14,33	11,71	28,48	15,31
Asche	3,33	8,97	3,25	8,91	11,55	3,48	8,73	3,35	3,50
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Stickstoffgehalt	3,91	3,44	4,52	4,97	4,53	3,10	3,02	2,13	2,40

Berjot (3) fand (vgl. S. 678) in verschiedenen Arten Raps-Samen 40 bis 45, in weifsem Mohnsamen 46, in Hanfsamen 28 pC. Oel.

J. R. Wagner (4) bestimmte den Gehalt an Oel (dem durch Schwefelkohlenstoff Ausziehbaren) in den

(1) J. pr. Chem. LXXX, 241; Dingl. pol. J. CLVII, 184; ferner J. pr. Chem. LXXXI, 177; Dingl. pol. J. CLVIII, 263. — (2) Im Ausz. aus d. Journ. of the Agric. Soc. of the Highl. Soc., new series, Nr. 69, 376 in Chem. Centr. 1860, 814. — (3) In der S. 678 angef. Abhandl. — (4) Würzburger naturwissensch. Zeitschrift I, 161; im Ausz. Dingl. pol. J. CLX, 466.

Fette. (immer bei 100⁰ getrockneten) Samen verschiedener Waldbäume :

Es ergaben die rohen Samen von *Fagus sylvatica* 18,9-25,4, von *Tilia parvifolia* (mehrere Jahre alt) 39,2-41,8, die abgeflügelten Samen von *Pinus sylvestris* 20,3-23,4, von *P. pirea* 17,8, die ungeschälten Samen von *P. cembra* 29,2, die geschälten 36,5, die ungeschälten Samen von *P. strobus* 29,8, von *P. abies* 20,6, von *P. larix* 17,8, von *P. Pumilio* 17,5, von *P. Canadensis* 11,4-12,9, von *P. maritima* 22,5-25,0 pC. Oel (die Samen sämmtlicher Pinus-Arten waren mehrere Jahre alt). Bei 100⁰ getrocknete, von der äufseren Schale befreite Haselnüsse (von *Corylus avellana*) ergaben 52,2 bis 55,8 pC. Oel.

Die Umwandlung des flüssigen Theiles mehrerer Fette in eine feste Masse, zum Zweck der Kerzenfabrikation, will Cambacères (1) bewirken durch mehrstündiges Zusammenbringen der Fette in der Wärme mit Wasser, das mit Salpetersäure angesäuert ist; durch diese Einwirkung, verbunden mit der Verseifung und Destillation, werde die Menge des flüssigen Theils der Fette sehr vermindert.

Pflanzenfaser. Ueber die Sauerstoffaufnahme mit Oel getränkter Baumwolle hat A. Vogel d. j. (2) Versuche angestellt. Mit Baumöl getränkte Baumwolle nahm in Zeit von etwa 3 Monaten in Berührung mit atmosphärischer Luft 2,8 pC. Sauerstoff auf.

Bleichen der Pflanzenfaser. Ueber die Anwendung unbeständiger unterchlorigs. Salze zum Bleichen vgl. S. 695.

Unverbrennlichmachen von Geweben. F. Abel (3) liefs sich in England ein Verfahren patentiren, Gewebe durch Imprägniren mit kiesels. Bleioxyd (Behandeln mit einer siedenden Lösung von basisch-essigs. Bleioxyd, dann mit einer Lösung von Natron-Wasserglas)

(1) Compt. rend. L, 1141; J. pr. Chem. LXXXI, 192. — (2) Dingl. pol. J. CLVI, 147; Chem. Centr. 1860, 447. — (3) Aus d. London Journ. of Arts, August 1860, 72 in Dingl. pol. J. CLVIII, 76.

unverbrennlich zu machen. — F. Versmann und A. Oppenheim (1) haben vergleichende Untersuchungen über den Werth verschiedener Salze dafür, Gewebe unverbrennlich zu machen, ausgeführt; sie sind zu dem Resultate gekommen, dafs nur zwei Salze diesem Zwecke vorzüglich gut entsprechen: schwefels. Ammoniak und wolframs. Natron; bezüglich der Einzelnheiten dieser Untersuchungen müssen wir auf die Abhandlung verweisen. S. Nowbotham und Th. Gratton (2) empfehlen, um Gewebe unverbrennlich zu machen, die Appretur derselben mit einem aus Borax, Leinsamenschleim o. a. und Stärkmehl bestehenden Gemenge.

Wasserdichtmachen von Geweben.

P. Stefanelli (3) hat die Verfahren, Gewebe wasserdicht zu machen, besprochen.

Vegetabilisches Pergament.

Ueber die Fabrikation des durch Einwirkung etwas verdünnter Schwefelsäure auf Papier entstehenden s. g. vegetabilischen Pergaments (4) und das Verhalten desselben haben Kletzinsky (5) und Dullo (6) Mittheilungen gemacht.

Bleichen der Wolle.

G. Leuchs (7) hat die Vorgänge, welche beim Bleichen der wollenen Stoffe mit schwefliger Säure stattfinden, untersucht. Er bespricht, nach einer Erinnerung an die Bestandtheile der Wolle, das Entschweifsen derselben und das eigentliche Bleichen. Letzteres beruht nach seinen Untersuchungen nicht auf Oxydation, oder auf Bildung

(1) Pharm. J. Trans [2] I, 385, 422; im Ausz. Rep. 29. Br. Assoc., Not. and Abstracts, 86; J. pr. Chem. LXXX, 433; Dingl. pol. J. CLVIII, 66; Anzeige der Untersuchung Chem. News I, 20; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 240; Dingl. pol. J. CLVI, 157; Chem. Centr. 1860, 852; Rép. chim. appliquée II, 59. — (2) Aus d. London Journ. of Arts, September 1860, 154 in Dingl. pol. J. CLVIII, 441. — (3) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 467; Dingl. pol. J. CLVIII, 64. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1858, 668; f. 1859, 746. — (5) Aus Stamm's illustr. Wochenschrift, Mai 1860, Nr. 16 in Dingl. pol. J. CLVI, 385. — (6) Dingl. pol. J. CLVIII, 392; Chem. Centr. 1861, 25. — (7) Aus d. Verhandl. d. Vereins zur Beförd. d. Gewerbefleifses in Preufsen 1860, 28 in Dingl. pol. J. CLVII, 134.

Bleichen der Wolle.

einer permanenten weifsen Verbindung, welche gleichsam die Wolle bedeckt, sondern auf der Lösung der färbenden Theile durch Bildung einer in Wasser und Alkalien löslichen Verbindung. Hatte das Entschweifsen den Zweck, die fett-, wachs- und seifenartigen Körper zu lösen und zu gleicher Zeit einen Theil der Farbstoffe zu entfernen, und endlich die Wolle aufzuweichen und zur Aufnahme der schwefligen Säure vorzubereiten, so ist es Sache des Schwefelns, den nach dieser Behandlung noch vorhandenen Farbstoff löslich zu machen, was eben durch Bildung einer in Wasser löslichen Verbindung geschieht. Es ist bei dieser Bildung nicht nöthig, dafs die Flüssigkeit stets farblos ist; es scheint sich sogar ein Theil des Farbstoffes in der schon gebildeten Verbindung zu lösen und eine gelbe Flüssigkeit zu bilden. Die nachfolgende abwechselnde Behandlung mit kohlens. Natron, Seife und schwefliger Säure entfernt nun den Farbstoff gänzlich; die Behandlung mit kohlens. Natron hat noch aufserdem den Zweck, der Wolle die durch die schweflige Säure genommene Geschmeidigkeit wieder zu geben; da Spuren von zurückgebliebenem Farbstoff sich beim Behandeln mit Soda wieder färben würden, so ist es auch begreiflich, warum nach dem letzten Schwefeln gewöhnlich nur mit Wasser nachgewaschen wird.

Entschälen der Seide.

Ueber das Entschälen der Seide, namentlich den nachtheiligen Einflufs eines gröfseren Gehaltes der Seide an unorganischen Basen, hat A. Sobrero (1) Mittheilung gemacht.

Färberei. Anwendung von Proteïnsubstanzen.

Ueber die Anwendung von Kleber und Caseïn beim Drucken oder Färben von Zeugen haben W. Crum (2)

(1) Rép. chim. appliquée II, 97. — (2) Ueber die Anwendung von Caseïn und Kleber zum Färben und Drucken der Baumwollenzeuge mit

und Scheurer-Rott (1) Mittheilungen gemacht; Leucht (2) über die Gewinnung von Albumin, für die Färberei, aus Blutserum und aus Fischlaich, Guignet (3) über die Wirkungen des Albumins in der Färberei.

Färben mit Krapp.

Ein Verfahren zur Garancinfabrikation liefsen sich F. Verdeil und E. Michel (4), eine Behandlung des Krapps zur Darstellung von Garancin und von Krappextract J. Higgin (5) für England patentiren. Um mit Beizen bedruckte Zeuge vor dem Ausfärben mit Krapp vollständig von Stärkmehl, wenn solches als Verdickungsmittel angewendet war, zu reinigen, benutzt J. Löwenthal (6) die lösende Wirkung der im Malz enthaltenen Diastase.

Farbstoff der schwarzen Malven.

Ueber die Darstellung des Farbstoffes aus den Blumen der schwarzen Malve und seine Anwendbarkeit in der Färberei hat E. Kopp (7) Mittheilung gemacht.

Farbstoff aus Rhamnus catharticus.

Ueber den in der Rinde des Kreuzdorns (*Rhamnus catharticus* L.) enthaltenen grünen Farbstoff und die Darstellung von s. g. chinesischem Grün hat Rommier (8) Mittheilung gemacht.

Anilinfarben, Orseille, Pikrinsäure u. a.: aus d. Repert. of Patent-Inventions, Febr. u. März 1860, 152 u. 196 in Dingl. pol. J. CLV, 308 u. 445; Chem. Centr. 1860, 303 u. 373; Ann. Ch. Pharm. CXV, 350. — (1) Ueber die Darstellung von Producten aus dem Kleber, welche das Eiweifs zum Fixiren der Farben beim Färben und Drucken der Zeuge ersetzen können: aus d. Repert. of Patent-Inventions, Juli 1860, 61 in Dingl. pol. J. CLVII, 222. — (2) Aus d. Bull. de la soc. industr. de Mulhouse in Rép. chim. appliquée II, 265 u. 266. — (3) Bull. soc. chim., séance du 10 Février 1860. — (4) Aus d. London Journ. of Arts, November 1859, 286 in Dingl. pol. J. CLV, 206. — (5) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, Januar 1860, 48 in Dingl. pol. J. CLV, 447; Chem. Centr. 1860, 331. — (6) J. pr. Chem. LXXIX, 481; Dingl. pol. J. CLVI, 398. — (7) Aus d. Bull. de la soc. d'encouragement, Juni 1860, 332 in Dingl. pol. J. CLVIII, 59; durch d. Polytechn. Centralbl. 1860, 1540 in Chem. Centr. 1860, 958. — (8) Compt. rend. L, 113; Instit. 1860, 72; Rép. chim. appliquée II, 53; Dingl. pol. J. CLV, 204; Chem. Centr. 1860, 158. Die Darstellung des s. g. chinesischen Grüns aus der Rinde von Rhamnus catharticus nach Rommier's Angaben ist in

Ueber den Farbstoff der Gelbbeeren, von Rhamnus tinctoria, vgl. S. 497.

Farbstoffe aus Anilin.

Bezüglich der aus Anilin (1) und ähnlichen Basen darstellbaren Farbstoffe (2) hat auch das Jahr 1860 eine gröfsere Anzahl von Angaben und Untersuchungen gebracht. Wir stellen diese, zugleich mit einigen sich unmittelbar anschliefsenden welche 1861 veröffentlicht wurden, in dem Folgenden zusammen. Der Gegenstand ist durch die Zahl der Publicationen, durch die Mannigfaltigkeit der Bildungs- und Darstellungsweisen solcher Farbstoffe, durch die Verschiedenartigkeit der letzteren selbst, durch die zahlreichen, mitunter Ungleichartiges unter demselben Namen zusammenfassenden und vielleicht Gleichartiges mit verschiedenen Namen belegenden Benennungen, durch die Widersprüche verschiedener Forscher bezüglich der Eigenschaften und der Zusammensetzung derartiger farbiger Producte zu einem sehr verwickelten geworden, und so grofs auch die Wichtigkeit ist, welche dieser Gegenstand für die Technik (mindestens für die gegenwärtige Zeit) gewonnen hat, so wenig sicher erscheinen jetzt noch die Resultate unter dem wissenschaftlichen Gesichtspunkt, und unbefriedigend in letzterer Hinsicht ist der Eindruck, welchen die Zusammenstellung so zahlreicher, sich so widersprechender Angaben bietet (3).

Zu dem, was im vorhergehenden Jahresber. S. 755 über frühere Wahrnehmungen der Bildung von Farbstoffen aus Anilin bemerkt wurde, ist nachzutragen, dafs A. W.

England für W. A. Gilbee patentirt (aus d. Repert. of Patent-Inventions 1860, 228 in Dingl. pol. J. CLVIII, 148). — (1) Wir bemerken hier, dafs C. G. Williams (Chem. News II, 231; J. pr. Chem. LXXXIII, 190) in rohem Anilin, nach Béchamp's Verfahren (Jahresber. f. 1854, 600) aus Nitrobenzol mittelst Eisenfeile und Essigsäure u. s. w. dargestellt, etwas Aceton fand. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 755 f. — (3) Zusammenstellungen auf diesen Gegenstand bezüglicher Untersuchungen und Verfahrungsweisen gaben Barreswil in Rép. chim. appliquée II, 270; E. Kopp daselbst II, 299, 339; III, 4, 121.

Farbstoffe aus Anilin.

Hofmann (1) 1858 die Bildung einer prachtvoll carmoisinrothen Substanz aus Anilin durch längeres Erhitzen desselben mit Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 kennen lehrte. Die erste Darstellung eines Farbstoffes aus Anilin für technische Zwecke war die von Perkin (2), welche auf der Behandlung des Anilins mit saurem chroms. Kali und einer Säure beruht;

(1) Jahresber. f. 1858, 351. Hierauf hat namentlich Köchlin (Compt. rend. LI, 599; J. pr. Chem. LXXXI, 451; Dingl. pol. J. CLIX, 223) aufmerksam gemacht; ebenso E. Kopp (Rép. chim. appliquée II, 302). Bei Versuchen, welche C. Köchlin, Schneider, Schützenberger und C. Dollfus-Galline anstellten und über welche der Letztere berichtet hat (aus d. Bull. de la soc. industr. de Mulhouse, December 1860, XXX, 556 in Dingl. pol. J. CLIX, 390; im Ausz., durch d. Polytechn. Centralbl. 1861, 398, in Chem. Centr. 1861, 249), erwies sich das bei der von Hofmann angegebenen Operation entstehende Anilinroth in der Färberei als ganz gleichwirkend mit dem Fuchsin, und ist die Fabrikation des letzteren mittelst Zweifach-Chlorkohlenstoffs technisch ausführbar, obgleich hierbei die Temperatur viel höher (gegen 200°) gesteigert werden mufs, als bei anderen für die Fabrikation von Anilinroth bekannt gewordenen Verfahren. Wie mittelst Zweifach-Chlorkohlenstoff (am Zweckmäfsigsten 1 Th. desselben auf 4 Th. Anilin, beide Körper wasserfrei) Fuchsin im Grofsen darzustellen sei, beschrieben Monnet und Dury (Rép. chim. appliquée III, 11; Dingl. pol. J. CLIX, 392). Andererseits wird die Identität des mittelst Zweifach-Chlorkohlenstoffs dargestellten Anilinroths mit dem Fuchsin bestritten (vgl. S. 734). E. Kopp erinnert auch (Rép. chim. appliquée III, 5) bezüglich der Bildung von rothem Farbstoff aus Anilin an Natanson's Versuch (Jahresber. f. 1856, 528), wo Anilin mit Chloräthylen erhitzt wurde (darüber, dafs hierbei in der That Fuchsin entsteht, vgl. S. 733), und (Rép. chim. appliquée II, 340) bezüglich der Bildung von blauem Farbstoff aus Anilin an Fritzsche's (J. pr. Chem. XXVIII, 202) Beobachtung der Ausscheidung indigblauer Flocken, wenn die wässerige Lösung eines Anilinsalzes mit gleichviel Weingeist und dann mit Salzsäure und chlors. Kali versetzt wird. Ein Verfahren, auf Geweben durch Imprägniren derselben mit chlors. Kali, Eintauchen in die Lösung eines sauren Anilinsalzes und Einwirkenlassen der Luft einen grünen Farbstoff („Emeraldin") hervorzubringen und diesen durch Einwirkung von schwacher Natron- oder Seifelösung oder auch von saurem chroms. Kali in einen blauen („Azurin") umzuwandeln, liefsen sich F. C. Calvert, C. Lowe und S. Clift für England patentiren (aus d. Repert. of Patent-Inventions, März 1861, 199 in Dingl. pol. J. CLIX, 449). — (2) Jahresber. f. 1859, 756; vgl. Rép. chim. appliquée II, 270.

Farbstoffe aus Anilin.

der so entstehende Farbstoff wurde aufser als „Anilinpurpur", „Anilinviolett" oder „Anileïn" auch als „Indisin" bezeichnet. Dann kam die Darstellung des „Fuchsins" (1), beruhend auf der Behandlung von Anilin mit Zinnchlorid oder anderen Chlormetallen, welches Verfahren, von Verguin aufgefunden, in Frankreich für Renard und Franc patentirt wurde (2); eine Erweiterung des Patents erstreckte sich später auf die Behandlung des Anilins mit anderen Metallverbindungen, u. a. schwefels. Zinnoxydul und -Zinnoxyd, den schwefels. und salpeters. Salzen von Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd u. a., noch spätere Erweiterungen auf die Anwendung noch anderer Körper, u. a. des Chlorkohlenstoffs C_4Cl_6, des Jodoforms. Inzwischen wurde für Gerber-Keller in Frankreich ein Verfahren patentirt, nach welchem ein als „Azaleïn" bezeichneter rother Farbstoff durch Behandlung des Anilins mit Sauerstoffsalzen, namentlich mit salpeters. Quecksilberoxyd dargestellt wird (3).

(1) Ueber die Schönheit, aber auch Unbeständigkeit der mittelst Fuchsin auf Zeugen hervorgebrachten Farbe vgl. Chevreul (Compt. rend. LI, 73; Dingl. pol. J. CLVII, 294). — (2) Jahresber. f. 1859, 757. Vgl. Rép. chim. appliquée II, 300. Die Patentbeschreibung Dingl. pol. J. CLIX, 223. — (3) Rép. chim. appliquée II, 52, 303. Zu 10 Th. Anilin, die im Wasserbad erwärmt sind, werden nach und nach 7 Th. fein gepulverten trockenen salpeters. Quecksilberoxyds gesetzt, und das Ganze 8 bis 9 Stunden lang bei 100° erhalten; die dann schön violettroth gewordene Masse erstarrt beim Erkalten taigartig; der gröfste Theil des Quecksilbers findet sich reducirt am Boden des Gefäfses. Zur Verwendung des so erzeugten Farbstoffs in der Färberei oder beim Zeugdrucken braucht man die Masse nur mit siedendem Wasser, oder mit wässerigem Weingeist, oder mit Essigsäure oder einem anderen Lösungsmittel zu behandeln. Schlumberger's Verfahren zur Darstellung eines rothen Farbstoffs aus Anilin mittelst salpeters. Quecksilberoxyduls vgl. Jahresber. f. 1859, 757 f. (auch, aus d. Bull. de la soc. industr. de Mulhouse, März 1860, XXX, 170, in Rép. chim. appliquée II, 304; Dingl. pol. J. CLVII, 292; Chem. Centr. 1860, 799); ein ganz ähnliches Verfahren, mit Anwendung von salpeters. Quecksilberoxydul- oder Oxydsalz, auch schwefels. oder salpetrigs. Quecksilberoxydul, ist in England für Th. Perkin patentirt worden (aus d. London Journ. of Arts, Juli 1860, 29 in Dingl. pol. J. CLVII, 133; Rép. chim. appliquée II, 303).

Farbstoffe aus Anilin.

Darüber nun, ob das s. g. Fuchsin und das s. g. Azaleïn identische Farbstoffe sind und sich in gleicher Weise bilden, dann ob und in welchem Zusammenhang die Bildung von rothem Farbstoff aus Anilin mit der von violettem steht und was der letztere ist, sind vorzugsweise Untersuchungen ausgeführt und Urtheile ausgesprochen worden, und das Gebiet der Untersuchung erweiterte sich noch dadurch, dafs auch durch Behandlung des Anilins mit Salpetersäure (1), mit Arsensäure u. a. (2) solche Farbstoffe, namentlich rothe, erhalten wurden.

(1) In Frankreich ist, zugleich mit einem Verfahren Anilinviolett durch Einwirkung von Chlorkalklösung auf ein Anilinsalz darzustellen (vgl. Jahresber. f. 1859, 755 f.), für Depouilly und Lauth das Verfahren patentirt worden, durch Erhitzen von salpeters. Anilin auf etwa 200° rothe Farbstoffe darzustellen (Rép. chim. appliquée II, 307; Dingl. pol. J. CLIX, 451). In England ist dieses Verfahren auf den Namen von Hughes patentirt worden (aus d. Repert. of Patent-Inventions, October 1860, 310 in Dingl. pol. J. CLVIII, 147; Chem. News III, 78; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 155), ein ähnliches für E. C. Nicholson (Chem. News III, 78). — (2) In Frankreich ist für Girard und Delaire folgendes Verfahren patentirt worden (Rép. chim. appliquée II, 305; Dingl. pol. J. CLIX, 452; im Ausz., aus d. Teinturier universel durch d. Bull. de la soc. d'encouragement, December 1860, 729, in Dingl. pol. J. CLIX, 229; durch d. Polytechn. Centralbl. 1861, 493 in Chem. Centr. 1861, 272). 12 Th. trockener Arsensäure und 12 Th. Wasser werden in einen Destillationsapparat gebracht, nach geschehener Vereinigung 10 Th. Anilin zugesetzt; die Masse wird bei dem Umrühren taigig, dann bei langsamem Erhitzen flüssig (es destillirt Wasser mit nur wenig Anilin über); bei 120° (diese Temperatur hält man während einiger Zeit constant) bis 160° (stärker darf nicht erhitzt werden) bildet sich der rothe Farbstoff. Das über 100° flüssige Product erstarrt bei dem Erkalten zu einer harten Masse; es ist in Wasser leicht zu rein rother Flüssigkeit löslich, welche direct zum Färben angewendet werden kann (die damit gefärbten Zeuge sollen kein Arsen zurückhalten). Arsenfrei erhalte man den Farbstoff durch Behandeln der gepulverten Masse mit concentrirter Salzsäure, Verdünnen mit Wasser, Ausfällen des (dann mit kaltem Wasser auszuwaschenden) Farbstoffs mittelst Natronlauge; oder durch Behandeln der wässerigen Lösung der Masse mit der zur Ausfällung der darin enthaltenen Säuren des Arsens und des Farbstoffs nöthigen Menge Aetzkalk, und Ausziehen des Farbstoffs aus dem Niederschlag mittelst Kohlensäure, Essigsäure oder Weinsäure. In England ist ein

Farbstoffe aus Anilin.

E. Guignet (1) untersuchte das durch Einwirkung von wasserfreiem Zinnchlorid auf Anilin dargestellte Fuchsin. Er beschreibt dasselbe als eine klebrige, mit der Zeit fast ganz fest werdende Masse, die sich mit lebhaft rother Farbe in Alkohol, etwas auch in Aether und Schwefelkohlenstoff löst, sich auch in siedendem Wasser mit rother Farbe löst, welche Lösung beim Erkalten braunrothe Blättchen, die jedoch keine deutliche Krystallform zeigen, absetzt. Das Fuchsin sei wahrscheinlich das salzs. Salz einer eigenthümlichen Base, oder ein Gemenge eines solchen Salzes mit der freien Base. Es giebt mit Salpetersäure eine gelbe (nach dem Verdünnen mit Wasser rothe) Lösung, welche auf Zusatz von salpeters. Silber Chlorsilber ausscheidet, in gelinder Wärme abgedampft sternförmig-gruppirte braune

Verfahren zur Darstellung von rothem Farbstoff aus Anilin mittelst Arsensäure für Medlock patentirt worden (aus d. Repert. of Patent-Inventions, October 1860, 293 in Dingl. pol. J. CLVIII, 146). — Wir erwähnen hier auch noch J. Dale's und H. Caro's für England patentirten Verfahrens zur Darstellung von Anilinviolett durch Behandlung eines Anilinsalzes mit Kupferchlorid und von Anilinroth durch Behandlung von Anilin mit salpeters. Bleioxyd und wasserfreier Phosphorsäure (aus d Repert. of Patent-Inventions, Februar 1861, 135 in Dingl. pol. J. CLIX, 453; Chem. News III, 79; Zeitschr. Chem. Phar. 1861, 156). — Den nach Stenhouse's Beobachtung (Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 282) aus Anilin durch die Einwirkung von Furfurol entstehenden rothen Farbstoff hat Persoz (Rép. chim. appliquée II, 220) untersucht. Setzt man unter stetem Umschütteln eine wässerige Furfurollösung zu einer Lösung von Anilin in Essigsäure von gewöhnlicher Concentration, so tritt Röthung der Mischung ein; die mit genügend viel Furfurollösung versetzte Flüssigkeit entfärbt sich bei nachherigem Stehen, unter Ausscheidung eines dunklen zähen Körpers, welcher in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Holzgeist und concentrirter Essigsäure löslich ist; er wird durch Ammoniak unter Entfärbung gelöst, und Zusatz von Essigsäure stellt dann die Färbung wieder her. Der rothe Körper vereinigt sich nicht mit Beizmitteln; er ertheilt Seide und Wolle schöne rothe, doch selbst bei Abschlufs des Lichtes rasch verbleichende Färbung. — (1) Bull. soc. chim., séance du 23. Décembre 1859; J. pharm. [3] XXXVII, 268; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 194; Dingl. pol. J. CLVI, 149; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 561.

Farbstoffe aus Anilin.

prismatische Krystalle absetzt, die von Wasser wie von Alkohol theilweise unter rother Färbung zersetzt werden; es giebt mit concentrirter Schwefelsäure unter Chlorwasserstoffentwickelung eine gelbe, bei dem Erkalten zu einer Masse glimmerähnlicher Blättchen gestehende Lösung; es giebt mit Salzsäure eine gelbe Lösung, aus welcher braune prismatische Krystalle anschiefsen. Bei genauer Neutralisation der Lösungen aller dieser Salze mit Ammoniak scheiden sich carminrothe, in Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliche Flocken ab, die durch einen Ueberschufs von Ammoniak oder Kali entfärbt und bei Behandlung mit Wasser oder Säuren wieder geröthet werden (gleiches Verhalten zu Kali und dann zu Wasser oder Säuren zeigen die mit Eiweifs und Fuchsin gefärbten Baumwollenstoffe). Die Base des Fuchsins scheine dem Azophenylamin, nach Gottlieb (1) $C_{12}H_7(NO_4)N_2$, nahe zu stehen und sei vielleicht die dieser Nitroverbindung entsprechende Chlorverbindung.

Béchamp (2) untersuchte das aus Anilin durch Behandlung mit gewissen Chlormetallen wie mit gewissen Sauerstoffsalzen dargestellte Anilinroth oder Fuchsin. Nach seinen Versuchen geht die Reaction, bei welcher sich das Fuchsin bildet, in allen Fällen ohne Gewichtsverlust vor sich. Es findet dabei stets Reduction des angewendeten Haloïdsalzes (des Eisenchlorids z. B. zu Eisenchlorür) oder der Base des angewendeten Sauerstoffsalzes (des Quecksilberoxyduls z. B. bei Anwendung des salpeters. Salzes zu metallischem Quecksilber) statt, und nur solche Salze, die einer derartigen Reduction fähig sind, vermögen das Anilin zu Fuchsin umzuwandeln. Die Säure des angewendeten Metallsalzes nimmt nach Béchamp nicht direct an der Bildung des Fuchsins Antheil; bereitet man letzteres

(1) Jahresber. f. 1852, 555. — (2) Compt. rend. L, 870; Instit. 1860, 163; J. pharm. [3] XXXVIII, 278; Dingl. pol. J. CLVI, 309; J. pr. Chem. LXXXI, 442; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 460; Chem. Centr. 1860, 621; ausführlich Ann. ch. phys. [3] LIX, 396.

Farbstoffe aus Anilin.

durch die Behandlung von Anilin mit salpeters. Quecksilberoxydul, so findet sich die ganze Menge der Säure des letzteren Salzes in dem rohen Product der Reaction wieder. Damit hänge auch zusammen, daſs freie Säuren im Allgemeinen das Anilin nicht zu Fuchsin umwandeln (vgl. das Folgende). — Zur Darstellung des Fuchsins im reineren Zustand aus dem Product der Behandlung des Anilins mit salpeters. Quecksilberoxydul zertheilt Béchamp dieses Product in Wasser, gieſst die entstehende rothe Flüssigkeit ab (sie hinterläſst nach dem Verdunsten salpeters. Anilin mit freiem Anilin und Fuchsin gemischt), schüttelt die taigige ungelöst gebliebene Masse mit wässerigem kohlens. Natron (noch beigemischtes salpeters. Anilin wird hierbei zersetzt), entwässert die resultirende halbflüssige Masse durch längeres Erhitzen auf 150°, entzieht ihr noch beigemischtes Anilin durch Behandlung mit viel Benzol, wascht dann die nun pulverisirbar gewordene Masse mit Aether so lange sich dieser färbt, behandelt die jetzt grün und pulverig gewordene Substanz nach dem Trocknen mit verdünnter Salzsäure wo sich das Fuchsin löst (ungelöst bleibt ein violetter, mit dieser Farbe in Alkohol löslicher Farbstoff), fällt die filtrirte rothe Lösung mit verdünntem Ammoniak, trocknet den entstehenden rothen Niederschlag und löst ihn in möglichst wenig Alkohol, um das Fuchsin aus dieser Lösung durch Zusatz von Aether zu fällen. Zur Darstellung reineren Fuchsins aus dem Product der Behandlung des Anilins mit Zinnchlorid zerreibt man dieses Product mit Benzol, zertheilt das dabei erhaltene violettrothe Pulver in Wasser und behandelt es mit schwach überschüssigem zweifach-kohlens. Kali, zieht den von der farblosen Flüssigkeit abfiltrirten rothen Niederschlag mit siedendem starkem Alkohol aus, dampft den alkoholischen Auszug ein, behandelt den Abdampfrückstand mit verdünnter Salzsäure (hierbei bleibt die erwähnte violette Substanz ungelöst), fällt die Lösung mit verdünntem Ammoniak, wascht den rothen Niederschlag nach dem Trocknen

Farbstoffe aus Anilin.

mit Aether (dieser löst eine gelbe, eine neue organische Base enthaltende Substanz), löst ihn dann in Alkohol und fällt mit Aether. — Das Fuchsin ist eine Base, wenig löslich in Wasser zu schön rother Flüssigkeit, leichtlöslich mit derselben Färbung in Alkohol, Holzgeist und Aceton; es bildet unkrystallisirbare Salze, die im neutralen Zustande roth, bei Ueberschufs von Säure gelb sind; seine Lösung wird durch schweflige Säure etwas entfärbt, wird aber bei dem Concentriren in gelinder Wärme wieder roth. Das salzs. Salz ist röthlichgelb, seine concentrirte Lösung intensiv roth; aus dieser Lösung fällen oxals. Ammoniak, phosphors. Natron und arsens. Kali das oxals., das phosphors. und das arsens. Salz als rothe Niederschläge, die in reinem Wasser löslich sind. Die schwach saure Lösung des salzs. Salzes giebt mit Platinchlorid einen bei längerem Stehen in der Wärme sich absetzenden dunkelvioletten Niederschlag, welcher unlöslich ist in kaltem Wasser, löslich mit violetter Färbung in Alkohol und in Holzgeist, wenig löslich in Aether, und sich nicht krystallinisch erhalten läfst. Die für die Zusammensetzung des Fuchsins (mittelst salpeters. Quecksilberoxyduls oder mittelst Zinnchlorid gebildet) gefundenen Zahlen 72,3-72,7 pC. C, 5,3-6,3 H, 13,6-14,1 N) entsprachen der Formel $C_{12}H_5NO$ oder $C_{12}H_6NO$, der Chlorgehalt des salzs. Salzes der Formel $C_{24}H_{10}N_2O_2$, ClH oder $C_{24}H_{12}N_2O_2$, ClH, der Platingehalt des Platindoppelsalzes einer der letzteren Formeln + $PtCl_2$. Béchamp nahm zunächst noch Anstand, die Bildung des Fuchsins durch eine Gleichung zu erklären, weil seine Entstehung wesentlich auf der vorgängigen einer weifsen Substanz beruht und weil sie stets von der Bildung einer gelben basischen und einer violetten Substanz begleitet oder gefolgt ist, über welche Substanzen nähere Kenntnifs noch mangelt.

E. Willm (1) unterscheidet das Fuchsin als einen

(1) Bull. soc. chim., séance du 27 Juillet 1860; aus d. Bull. de la soc. industr. de Mulhouse 1860, XXX, 360 in Dingl. pol. J. CLIX, 224;

Farbstoffe aus Anilin.

sauerstofffreien von dem Azaleïn als einem sauerstoffhaltigen Farbstoff. Das Fuchsin sei wohl das salzs. Salz einer besonderen Base, sofern der ganze Chlorgehalt durch salpeters. Silber ausfällbar sei. Willm fand darin 69,2-69,8 pC. C, 5,9-6,7 H, 9-10 N, 9,5 Cl; doch seien die Resultate nicht constant, das Fuchsin auch schwer frei von salzs. Anilin zu erhalten. Das Azaleïn enthalte wahrscheinlich Salpetersäure, sei wohl das salpeters. Salz der Base, deren Chlorverbindung das Fuchsin sei. — Das Anilinviolett, „Anileïn" oder „Indisin", durch Einwirkung von Chlorkalk (1) oder zweifach-chroms. Kali auf ein Anilinsalz dargestellt und von gleichzeitig sich bildender brauner Substanz durch Ausziehen der letzteren mit leichter Steinkohlennaphta, von einem noch beigemengten Harz durch wiederholtes Auskochen mit Wasser oder ganz schwachem Weingeist, in welchem sich nur der Farbstoff löst, und Ausscheidenlassen des letzteren durch Erkalten (Zusatz von kohlens. Natron vervollständigt die Ausscheidung) gereinigt, bildete eine grünliche, dem Murexid ähnliche, in Wasser schwerlösliche aber es intensiv färbende, in Alkohol, Essigsäure und Glycerin sich leicht lösende Substanz, in welcher 74,3-74,9 pC. C, 5,8-5,9 H u. 13,9 N gefunden wurden, welche Zusammensetzung Willm durch $C_{36}H_{17}N_3O_2 = 3C_{12}H_7N + 6O - 4HO$ ausdrückt. Durch reducirende

durch das Polytechn. Centralbl. 1861, 63 in Chem. Centr. 1861, 69; Chem. News II, 195; im Ausz. Rép. chim. appliquée II, 343. — (1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 755 f. Auch nach H. Köchlin (Rép. chim. appliquée II, 196; Dingl. pol. J. CLIX, 390) erhält man Blau, wenn man Chlorkalk einer Auflösung von Anilin in einer concentrirten und überschüssigen Säure zusetzt und nachher mit einem Alkali neutralisirt. Chroms. Kali, einer Lösung von Anilin in Salzsäure zugesetzt, giebt je nach dem Verhältniſs der Säure Roth oder Violett oder Blau; letztere Farbe tritt namentlich nach dem Zusatz von Kalkwasser in dem alkalisch reagirenden Filtrat hervor. Das Blau scheint sich zu reduciren, wenn es bei abgeschlossener Luft aufbewahrt wird; es bekommt dann einen grünlichen Ton, welcher an der Luft wieder verschwindet. Durch eine Säure wird es geröthet.

Farbstoffe aus Anilin.

Agentien wird dieser Farbstoff nicht angegriffen, durch Oxydationsmittel aber entfärbt (wirkten letztere nicht allzu stark ein, so tritt die Färbung bei Zusatz von schwefligs. Natron wieder auf); die essigs. Lösung wird bei Behandlung mit Bleihyperoxyd schön roth. Durch Einwirkung concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure wird das Anilinviolett blau; Zusatz von viel Wasser stellt die ursprüngliche Lösung wieder her. — Wird salzs. Anilin mit wenig chlors. Kali behandelt, so bildet sich ein grüner, in der sich bräunenden Flüssigkeit suspendirter Niederschlag (mit dem braunen Filtrat getränktes Gewebe färbt sich beim Trocknen an der Luft bei 40 bis 50° schön dunkelgrün); bei weiterer Einwirkung des chlors. Kali's entsteht Anilinviolett und zuletzt Chloranil. Bei der Einwirkung von Chlor auf Anilin färbt sich dieses blau, und die mit der Luft in Berührung befindlichen Schichten der Flüssigkeit nehmen dunkelgrüne Färbung an.

Scheurer-Kestner (1) hat das durch Behandlung von salzs. Anilin mit Chlorkalklösung dargestellte und von der gleichzeitig sich bildenden braunen Substanz durch Ausziehen der letzteren mittelst alkalischer Flüssigkeit, von dem harzigen Körper durch Behandeln mit schwachem Weingeist, Wasser oder Essigsäure (in welchen Flüssigkeiten sich der harzige Körper nicht löst) gereinigte Anilinviolett untersucht. Es löst sich in kochendem Wasser, Alkohol, Holzgeist, Aceton, Essigsäure, Weinsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Anilin und Glycerin, und wird aus allen diesen Lösungen durch Wasser und vollständiger durch Alkalien und die meisten Salze (auch durch die schwerer Metalle, ohne sich jedoch mit deren Basis zu verbinden) niedergeschlagen. Die alkoholische Lösung wird durch Chlorwasser entfärbt und erhält dann durch

(1) Aus d. Bull. de la soc. industr. de Mulhouse, Juli 1860, durch d. Polytechn. Centralbl. 1861, 395 in Chem. Centr. 1861, 247; J. pr. Chem. LXXXIII, 226.

Farbstoffe aus Anilin. schweflige Säure die Farbe wieder; sie wird durch schweflige Säure oder deren Salze nicht entfärbt, wohl aber durch mit Zink behandelte wässerige schweflige Säure (1), und Chlor stellt dann die ursprüngliche Farbe wieder her. Die alkoholische Lösung hinterläfst das Anilinviolett in grünlichen, metallisch glänzenden Blättchen; aus der Lösung in concentrirter Essigsäure scheiden sich bei längerem Stehen derselben grüne glänzende Prismen aus. Die Blättchen ergaben bei 100° getrocknet 73,3 pC. C, 6,0 H, 11,3 N, bei 110° 74,1 C, 5,7 H, 11,5 N; die Krystalle bei 100° getrocknet 73,6 C, 6,1 H, bei 110° 74,6 C, 6,1 H, 11,9 N. Scheurer-Kestner giebt dem Anilinviolett (bei 110° getr.) die Formel $C_{30}H_{14}N_2O_2$, und darauf hin, dafs die Bildung entsprechend der Gleichung $5 C_{12}H_7N + 8 O = 2 C_{30}H_{14}N_2O_2 + NH_3 + 4 HO$ erfolgen und das Anilinviolett zum Anilin in derselben Beziehung stehen könne wie das Naphtameïn (2) zum Naphtalidin, die Bezeichnung „Phenameïn". Er hat auch Versuche darüber angestellt, wie viel Chlorkalk zur Umwandlung des salzs. Anilins zu Anilinviolett erforderlich ist, und schliefst aus seinen Versuchen, dafs 1 Aeq. Anilin nahezu $1^1/_2$ Aeq. Sauerstoff braucht.

In der S. 723 besprochenen Abhandlung hebt Béchamp hervor, dafs Salpetersäure bis gegen 210° auf das Anilin nicht verändernd einwirkt, beim Erhitzen von salpeters. Anilin mit überschüssigem Anilin ersteres sich in letzterem auflöst und dann während des Abdestillirens des Anilins unverändert bleibt; ferner, dafs die Arsensäure bei dem Kochen mit Anilin Fuchsin sich bilden läfst. Béchamp theilt in einem späteren Aufsatze (3) noch Folgendes mit. Bei dem Erhitzen von salpeters. Quecksilberoxydul mit Anilin auf 180 bis 190° vereinigt sich die ganze Menge der Säure des ersteren Salzes mit Anilin, während die

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 812 f. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 507. — (3) Compt. rend. LI, 356; J. pr. Chem. LXXXI, 444.

Farbstoffe aus Anilin.

Basis durch Oxydation eines anderen Theiles des Anilins Fuchsin u. a. sich bilden läfst. Erhitzt man eine Lösung von salpeters. Anilin in freiem Anilin, so zersetzt sich ersteres erst nach dem Abdestilliren des letzteren gegen 200°, und unter den Zersetzungsproducten finden sich auch Fuchsin und die violette Substanz. Salpetrige Säure und Chromsäure wirken an Basen gebunden auf das Anilin nicht ein, auch nicht die Arsensäure in arsens. Salzen, wenn auch im freien Zustand (1), wobei sie zu arseniger Säure reducirt werde. Arsens. Anilin (es krystallisire aus Alkohol in glänzend weifsen Blättchen AsO_5, $2C_{12}H_7N$, $3HO$) löst sich in heifsem Anilin und läfst sich mit letzterem ohne Fuchsin zu bilden kochen; das krystallisirte Salz schmilzt bei 140°, verliert bei 180° nahezu die Hälfte des darin enthaltenen Anilins, und der Rückstand erleidet erst bei 190 bis 200° Zersetzung unter Bildung arseniger Säure und einer gewissen Menge Fuchsin. Bei starkem Erhitzen von Quecksilberoxyd mit Anilin findet Fuchsinbildung statt; doch wirken die Basen im freien Zustand weniger regelmäfsig als in Salzen. Durch Digeriren von frisch gefälltem Quecksilberoxyd mit wässerigem schwefels. oder salpeters. Anilin werden krystallisirbare, farblose, in Wasser unlösliche Verbindungen erhalten, welche bei dem Kochen mit Anilin unter Reduction des Quecksilbers Fuchsin sich bilden lassen. Wie Béchamp jetzt angiebt, spielt das Fuchsin auch die Rolle einer schwachen Säure; seine Verbindungen mit Alkalien sind farblos. Als Formel des Fuchsins nimmt er jetzt $C_{12}H_6NO$ und giebt für die Bildung desselben durch Zinnchlorid die Gleichung: $3\,C_{12}H_7N + HO + 2SnCl_2 = 2(ClH, ClSn, C_{12}H_7N) + C_{12}H_6NO$. Er stellt noch eine Anzahl von Fällen zusammen, in welchen sich Fuchsin bildet.

Persoz, V. de Luynes und Salvétat (2) bestreiten

(1) Vgl. S. 721. — (2) Compt. rend. LI, 588; J. pr. Chem. LXXXI, 449; Dingl. pol. J. CLIX, 221; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 756.

Farbstoffe aus Anilin.

die Richtigkeit der von Béchamp bezüglich der Bildung des Fuchsins aufgestellten Ansichten, namentlich weil diese Bildung bei der Einwirkung von Zinnchlorid auf Anilin auch ohne Mitwirkung von Wasser statt hat, ferner weil dabei nach ihren Versuchen kein Zinnchlorür entsteht und auch schwefels. Zinnoxydul mit überschüssigem Anilin erhitzt Fuchsin sich bilden läfst. Auch bei der Bildung von Fuchsin durch Erhitzen von Anilin mit concentrirter Arsensäurelösung findet nach ihren Versuchen eine Reduction der letzteren Säure keineswegs statt. Das Fuchsin sei kein Oxydationsproduct des Anilins, seine Bildung wesentlich anderer Art als die des Anilinvioletts oder Indisins. Das Fuchsin sei übrigens eine wahre Säure und werde richtiger als „Fuchsinsäure" bezeichnet. — Nach einem von Persoz, de Luynes und Salvétat erstatteten Gutachten, welches uns nur auszugsweise vorliegt (1), betrachten diese das Fuchsin und das Azaleïn als identisch, und möchte die Bildung des rothen Farbstoffs aus Anilin auf einer Molecularumlagerung des letzteren beruhen; das Anilinviolett sei ein in Beziehung auf Reductions- und Oxydationserscheinungen dem Indigo vergleichbarer Körper.

Nach Th. Schneider (2) ist das aus Anilin durch Behandlung mit salpeters. Quecksilberoxyd bei 100° dargestellte rohe Azaleïn ein Gemenge nach veränderlichen Verhältnissen aus einem rothen und einem violetten Farbstoff, einer schwarzen theerigen Substanz, salpeters. Anilin und Spuren von salpeters. Quecksilberoxyd. Das mit Wasser ausgewaschene, dann getrocknete Product wurde durch wiederholtes Anreiben mit Schwefelkohlenstoff, in welchem sich die theerige Substanz löst, von dieser befreit, dann fein gepulvert mit der 10fachen Menge 36grädigen Weingeistes behandelt, die weingeistige Lösung mit dem gleichen

(1) Rép. chim. appliquée II, 270, 344; III, 6. — (2) Compt. rend. LI, 1087; Dingl. pol. J. CLIX, 227; ausführlicher Rép. chim. appliquée II, 294 u. 402; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 67.

Farbstoffe aus Anilin.

Volum Wasser versetzt, wo sich violetter (von dem s. g. Indisin verschiedener) Farbstoff nebst wenig rothem ausschied, und der in dem Filtrat enthaltene, als rein betrachtete rothe Farbstoff durch Concentriren der Flüssigkeit bei 100° und Erkaltenlassen ausgeschieden. Das s. g. reine Azaleïn wurde in dieser Art als ein die Abdampfschale bekleidender grüner krystallinischer Ueberzug erhalten, welcher sich in Wasser und in Alkohol leicht zu carmoisinrothen Flüssigkeiten löste und bei 105° getrocknet 67,6-67,8 pC. C, 6,2-6,3 H, 16,8-17,4 N ergab, wonach Schneider die Formel $C_{38}H_{20}N_4O_4$ aufstellt.

Nahezu dieselbe Zusammensetzung fand E. Kopp (1) für den bei Einwirkung von Salpetersäure auf überschüssiges Anilin (vgl. S. 721) sich bildenden rothen Farbstoff (2). Der rohe Farbstoff wurde dargestellt durch Erwärmen von etwas verdünnter Salpetersäure mit dem 3- bis 4fachen Gewicht Anilin, wobei die Operation unterbrochen wurde sobald sich gelbe Dämpfe zeigten. Der rohe Farbstoff wurde zur Neutralisation noch zurückgehaltener Salpetersäure mit etwas kohlens. Natron versetzt, mit dem 40-fachen Gewichte Quarzsand gemengt mit der siedenden Lösung eines Alkalisalzes (Chlornatrium oder Chlorammonium) behandelt, der beim Erkalten der siedend heiſs filtrirten Flüssigkeit sich (manchmal mikrokrystallinisch) abscheidende Farbstoff mit eiskaltem Wasser gewaschen, in heiſsem schwachem Weingeist gelöst, die filtrirte Lösung eingedampft. So wurde eine (auch als Pulver) glänzend grüne Substanz erhalten, die sich leicht in siedendem Wasser (die Lösung färbt leicht und reich Wolle und Seide carminroth, und giebt an einen Ueberschuſs der letzteren allen in ihr enthaltenen Farbstoff ab), Alkohol, Holzgeist,

(1) Rép. chim. appliquée III, 122. — (2) E. Kopp hält es für wahrscheinlich, daſs in dem Product dieser Einwirkung auſser dem oben beschriebenen rothen Farbstoff noch ein zweiter, an Kohlenstoff reicherer, enthalten sei, dessen Isolirung aber nicht gelang.

Farbstoffe aus Anilin.

verdünnten Säuren und Alkalien löst, und bei 120 bis 150° getrocknet 66,6-67,5 pC. C, 6,2-6,5 H, 17,1-17,3 N ergab. Dieser Farbstoff vereinigt sich mit Salzsäure zu wenig beständigen Verbindungen (je nach dem Trocknen bei 100 bis 160° 20,2 bis 10,5 pC. ClH enthaltend), und auch für den aus der salzs. Lösung des Farbstoffs durch Platinchlorid gefällten Niederschlag ergab sich keine constante Zusammensetzung. Kopp giebt dem rothen Farbstoff die Formel $C_{36}H_{20}N_4O_4 = \left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_3\\ H_3\\ H_2(NO_4)\end{matrix}\right\}N_3$ (1) und betrachtet ihn als einfach nitrirtes Trianilin (2); für diese Formel führt er noch an, daſs bei dem Eintropfen von Anilin in bei —18° erhaltene stärkste rauchende Salpetersäure jeder Tropfen sich in der Säure unter carmoisinrother Färbung derselben löst (die Mischung verdickt sich, wenn mehr als $^1/_3$ vom Gewicht der Säure an Anilin zugesetzt ist; fügt man dann bei gewöhnlicher Temperatur allmälig einen Ueberschuſs von Anilin zu und erhitzt zuletzt auf 140 bis 150°, so erhält man ein an Farbstoff reiches rohes Anilinroth). Kopp vermuthet, es möchten dieser Substanz $C_{36}H_{20}(NO_4)N_3$ entsprechende Verbindungen $C_{36}H_{20}ClN_3$ u. s. w., gleichfalls Farbstoffe, existiren.

Bolley (3) hat, nach Versuchen welche er und Schulz ausgeführt haben, die Frage nach Gleichartigkeit

(1) Zu derselben Formel sei, wie Kopp mittheilt, Jacquemin bei der Untersuchung des bei Einwirkung von Salpetersäure auf Anilin sich bildenden rothen Farbstoffes gekommen. — (2) Darüber, daſs diese Formel dem durch Einwirkung von Salpetersäure oder Nitraten auf Anilin erzeugten Anilinroth zukomme, vgl. auch E. Kopp in Compt. rend. LII, 363; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 194; J. pr. Chem. LXXXII, 461, Béchamp's Bemerkungen in Compt. rend. LII, 660; Instit. 1861, 127 und E. Kopp's Gegenbemerkungen Compt. rend. LII, 861. Die ausführlichere Abhandlung des Letzteren (Ann. ch. phys. [3] LXII, 222) ist im folgenden Jahresber. zu besprechen. — (3) Dingl. pol. J. CLX, 57; Chem. Centr. 1861, 369.

Farbstoffe aus Anilin.

oder Verschiedenartigkeit der als Fuchsin (1) und Azaleïn bezeichneten rothen Farbstoffe untersucht. Er findet beide Farbstoffe verschieden nach Darstellungs- und Bildungsweise (im einen Fall Einwirkung von wasserfreiem Zinnchlorid bei etwa 180°, im anderen Einwirkung von salpeters. Quecksilber bei etwa 100°; im ersteren Falle scheint ihm doch, Persoz' u. a. Angaben entgegen, Zinnchlorür zu entstehen, im letzteren wird unzweifelhaft Quecksilber reducirt), nach den technischen Eigenschaften (Färbekraft und Nuance der Färbung), nach der Zusammensetzung (in Azaleïn wurden 72,7 pC. C, 5,5 H, 14,1 N gefunden; Fuchsin ergab wechselnde Zusammensetzung, namentlich sehr verschiedenen Chlorgehalt, welcher aber durch Behandlung des Farbstoffs mit verdünnter Schwefelsäure beseitigt werden könne). Das Fuchsin scheine ein nur theilweise ausgebildetes, gleichsam unreines Azaleïn zu sein; dann wird es auch als ein gechlorter Körper bezeichnet (2), in welchem jedoch das Chlor durch Sauerstoff deplacirt werden könne. Das Azaleïn aber sei ein Oxydationsproduct des Anilins, und das mittelst Salpetersäure dargestellte Anilinroth (dies wird hier als „Anileïn" bezeichnet, wie man sonst das Anilinviolett nennt) sei ein Nitroderivat des Anilins. — Anilinviolett, nach Perkin (3) dargestellt, ergab 73,1 pC. C, 5,5 H, 14,2 N, und sei wohl zu dem eben besprochenen Azaleïn, für welches nahezu dieselbe Zusammensetzung gefunden wurde, im Verhältniſs isomerer Modificationen stehend.

Der Behauptung, daſs der nach Hofmann's Verfahren bei Einwirkung von Zweifach-Chlorkohlenstoff auf Anilin in der Hitze sich bildende rothe Farbstoff mit dem

(1) Die durch Erhitzen von Chloräthylen mit Anilin erhaltene rothe Masse (vgl. S. 719) erwies sich bei Bolley's Versuchen ihrem ganzen Verhalten nach als Fuchsin. — (2) Auch E. Kopp (Rép. chim. appliquée III, 9) betrachtet die als Fuchsin zu bezeichnenden rothen Farbstoffe als wesentlich chlorhaltig. — (3) Jahresber. f. 1859, 756.

Farbstoffe aus Anilin.

nach Renard und Franc's Verfahren dargestellten Fuchsin identisch sei (vgl. S. 719), treten Persoz, V. de Luynes und Salvétat (1) entgegen; der erstere Farbstoff sei, im Gegensatz zu der Löslichkeit des Fuchsins in Alkalien, in den letzteren unlöslich. Doch seien die Producte bei dem Erhitzen von Chlorkohlenstoff und Anilin je nach der Temperatur, der Dauer des Versuchs, dem Mengenverhältniſs sehr verschiedener Art und können sie auch etwas Fuchsin enthalten. Auch bei längerem und stärkerem Erhitzen von wasserfreiem Zinnchlorid mit Anilin entstehe etwas Anderes als Fuchsin; 9 Th. Zinnchlorid und 16 Th. Anilin, 30 Stunden lang in geschlossener Röhre auf etwa 180° erhitzt, geben weder Roth noch Violett, sondern ein sehr lebhaftes und sehr reines Blau, welches man nur mit Wasser zu behandeln brauche, um damit thierische Fasern in den schönsten Nuancen zu färben. Dieser Farbstoff wird als „Pariser-Blau“ (mit welchem Namen auch Berlinerblau bezeichnet wurde) benannt; er wird durch Säuren nicht angegriffen, durch verdünnte Alkalien gedunkelt, durch concentrirte Alkalien in Violett umgewandelt.

Aus Allem, was an widersprechenden, selten nur sich bestätigenden Angaben über die aus dem Anilin darzustellenden Farbstoffe bis jetzt vorliegt, scheint hervorzugehen, wie es namentlich E. Kopp (2) erörtert und dargelegt hat, daſs es verschiedene Arten Anilinroth, Anilinviolett und wohl auch Anilinblau giebt. Dieser Ansicht stimmen auch Bolley, wie schon oben angegeben, für das Anilinroth, Béchamp (3) für das Anilinviolett bei.

(1) Compt. rend. LII, 448; Instit. 1861, 96; Dingl. pol. J. CLX, 71; Chem. News III, 259. Vgl. die Bemerkungen von E. Kopp und Barreswil in Rép. chim. appliquée III, 181. — (2) Rép. chim. appliquée II, 339; III, 4, 121. — (3) Compt. rend. LII, 539; Rép. chim. appliquée III, 129; Dingl. pol. J. CLX, 140. Béchamp hebt hervor, daſs reines Anilin durch Chlorkalk nur violett, niemals blau gefärbt

Eine Classification der verschiedenen rothen und violetten Farbstoffe, wie sie von diesen Chemikern versucht worden ist, aufzustellen, dürfte indessen vielleicht so lange verfrüht zu nennen sein, als nicht Eigenschaften und Zusammensetzung der verschiedenen Arten Anilinroth oder Anilinviolett in bestimmterer Weise festgestellt sind; eine hauptsächlich auf die Bildungsweisen (das Einwirkungsmittel, mit welchem das Anilin behandelt wurde, und die Umstände der Einwirkung) basirte Classification und Unterscheidung kann nicht ausreichen, so lange die Angaben bezüglich der Identität oder Verschiedenheit der unter verschiedenen oder denselben Umständen erzeugten Farbstoffe so widersprechend sind, wie dies jetzt noch der Fall ist.

Farbstoffe aus Chinolin.

C. G. Williams (1) hat bezüglich der Darstellung von Farbstoffen aus Chinolin und anderen bei der Destillation gewisser Pflanzenalkaloïde sich bildenden flüchtigen Basen (2) Folgendes Genauere angegeben. Das Cinchonin giebt bei Destillation mit überschüssigem Aetznatron 65 pC. rohes Chinolin, welches noch Lepidin, Cryptidin und andere homologe Basen, aufserdem Pyrrol und Basen aus der Pyridinreihe enthält. Das bei der Rectification dieses Destillats oberhalb 200° Uebergehende läfst sich zur Gewinnung von Farbstoff benutzen. 1 Th. dieser Portion des Rectificats wird 10 Minuten lang mit 1,5 Th. Jodamyl gekocht, wo sich die erst strohgelbe Mischung röthlichbraun färbt; das bei dem Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrende Product wird 10 Minuten lang mit etwa 6 Th. Wasser ge-

wird, Anilin (und ebenso Toluidin) mit Phenol in sehr verdünnter wässeriger Lösung aber bei vorsichtigem Zusatz von Chlorkalk eine schöne blaue Färbung giebt, welche Flüssigkeit noch nach Zusatz von kohlens. Ammoniak, wo sich der Kalk ausscheidet, blau bleibt aber auf Zusatz von Salzsäure roth wird — (1) Chem. News II, 219; Dingl. pol. J. CLIX, 230; Rép. chim. appliquée II, 346; im Ausz. J. pharm. [3] XXXIX, 307; J. pr. Chem. LXXXIII, 189. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 758 f. und diesen Jahresber. S. 361.

Farbstoffe aus Chinolin. kocht, die filtrirte Flüssigkeit kochend mit allmälig und zuletzt im Ueberschufs zugefügtem Ammoniak versetzt (das verdunstende Wasser ist durch verdünnte Ammoniakflüssigkeit zu ersetzen), nach 1stündigem Kochen abkühlen gelassen, der ausgeschiedene Farbstoff von der Flüssigkeit getrennt; derselbe ist violett, in Alkohol leicht löslich. — Ein blauer Farbstoff wird erhalten, wenn man der filtrirten wässerigen Lösung des durch Kochen des Chinolins mit Jodamyl dargestellten Productes, bei fortwährendem Sieden derselben, $^3/_4$ von der Menge (etwa 20 pC. Kalihydrat enthaltender) Aetzkalilösung allmälig zusetzt, welche dem Jodgehalt im angewendeten Jodamyl äquivalent ist; nach viertelstündigem Kochen wird die Flüssigkeit von dem fast rein blauen harzigen Farbstoff abfiltrirt (1). Wird zu dem Filtrat, bei gelindem Kochen desselben, noch das letzte Viertel Kalilösung gesetzt, so scheidet sich eine schwarze Masse aus; bei der Behandlung derselben mit Alkohol löst sich ein röthlich-violetter Farbstoff und ungelöst bleibt ein in Benzol (manchmal mit smaragdgrüner Färbung) löslicher dunkler Körper.

Grüner Farbstoff aus Chinin. Brandes und Leber (2) hatten durch Versetzen einer Lösung von schwefels. Chinin mit Chlorwasser und dann mit Ammoniak einen grünen, als „Thalleiochin“ (von θαλλειν grünen) bezeichneten Körper erhalten. H. Köchlin (3) hat eine Vorschrift gegeben, diesen grünen Körper, welchen er Dalleochin nennt, mit Anwendung von Chlorkalk und Salzsäure an der Stelle des Chlorwassers darzustellen, und die Reactionen dieses Präparats und seine Anwendbarkeit in der Färberei besprochen.

(1) Dieser blaue Farbstoff kommt bereits im Handel unter der Bezeichnung „Cyanin“ vor (Dingl. pol. J. CLIX, 399). — (2) Arch. Pharm. [2] XVI, 259; Ann. Ch. Pharm. XXXII, 270; Berzelius' Jahresber. XIX, 480. — (3) Bull. de la soc. industr. de Mulhouse XXX, 458; Rép. chim. appliquée II, 308; Dingl. pol. J. CLIX, 66; Chem. Centr. 1861, 224.

Farbstoffe aus Naphtalin.

Die Darstellung eines gelben Farbstoffs aus Naphtalin (Nitronaphtalin soll mit Aetzkali und Kalk erhitzt, die Masse mit Wasser ausgewaschen, dann mit Schwefelsäure behandelt werden) haben Dusart und Gélis angegeben (1). Aus dem Naphtalin nach Umwandlung desselben in Naphtylamin darzustellende Farbstoffe sind im folgenden Jahresberichte zu besprechen.

Färben mit Berlinerblau.

In einer Lösung eines Eisenoxydsalzes wird nach Zusatz von oxals. Ammoniak durch Blutlaugensalz keine Fällung von Berlinerblau bewirkt, aber wenn dann eine Säure zugesetzt wird, bildet sich Berlinerblau (2). Ein hierauf sich gründendes Verfahren zum Färben und Drucken von Zeugen mit Berlinerblau hat Arnaudon (3) beschrieben.

Mineralfarben: Ultramarin.

H. Ritter (4) hat eine ausführliche Untersuchung über das Ultramarin veröffentlicht, von welcher wir hier, ohne auf alle von ihm angestellten Versuche im Einzelnen und auf seine Discussion der bisher über das Ultramarin ausgeführten Arbeiten und ausgesprochenen Ansichten eingehen zu dürfen, nur die allgemeineren Ergebnisse anführen können. — Nach Ritter ist die bei dem Glühen (5) von Schwefelnatrium (schwefels. Natron und Kohle) und

(1) Aus d. Verhandl. d. niederösterreich. Gewerbever. in Dingl. pol. J. CLVIII, 317; vgl. Bolley daselbst, aus d. Schweizer. Polytechn. Zeitschr. V, 103. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., IV, 350 f. — (3) Bull. soc. chim., séance du 26 Octobre 1860; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 60. — (4) Aus Dessen Dissertation: Ueber das Ultramarin, Göttingen 1860, in Chem. Centr. 1860, 705, 727; im Ausz. Rép. chim. appliquée III, 15. — (5) Bei Ritter's Versuchen, wo Porcellanthon von Cornwall (derselbe war frei von Kalk und Magnesia; er ergab 47,06 pC. SiO_3, 36,47 Al_2O_3, 1,10 Fe_2O_3, 3,16 KO, 12,05 HO; Summe = 99,84) mit Glaubersalz und Kohle innig gemengt in einen hessischen Tiegel eingedrückt geglüht wurde, schien der günstigste Hitzegrad etwas unter der Silberschmelzhitze zu liegen.

Ultramarin. kiesels. Thonerde unter Luftabschlufs (und namentlich bei Anwendung eines Ueberschusses von Kohle) sich bildende Verbindung weifs, und läfst sie sich in diesem Zustande durch Abschlämmen (etwa überschüssig angewendeter Kohle) und Auswaschen erhalten; s. g. grüner Ultramarin entsteht nur durch die Einwirkung von Sauerstoff auf die Schmelze. Das weifse Ultramarin ergab *A* im Mittel mehrerer Analysen (S_a ist der bei der Zersetzung durch Salzsäure als Schwefelwasserstoff ausgeschiedene, S_b der im Rückstande bleibende Schwefel), *B* nach Ritter's Deutung dieser Zahlen die Zusammensetzung :

A : 39,06 SiO_3; 31,17 Al_2O_3; 17,75 Na; 1,33 K; 0,07 Fe; 4,78 S_a; 1,42 S_b;
*B**) : 39,06 SiO_3; 31,17 Al_2O_3; 14,75 NaO; 1,60 KO; 8,09 NaS; 4,88 NaS_2; 0,11 FeS;
*) Summe = 99,66.

es ist aus einem Natron-Thonerde-Silicat, Einfach- und wenig Mehrfach-Schwefelnatrium zusammengesetzt, dagegen völlig frei von Sauerstoffverbindungen des Schwefels. Wird dem Schwefelnatrium des weifsen Ultramarins Natrium entzogen, z. B. durch Chlor oder schweflige Säure, so vereinigt sich die diesem Natrium entsprechende Schwefelmenge mit dem Reste des Schwefelnatriums zu Mehrfach-Schwefelmetall. Das so umgewandelte weifse Ultramarin geht durch Sauerstoffaufnahme, indem sich aus einem Theile des Schwefelnatriums eine Sauerstoffverbindung des Schwefels — wahrscheinlich unterschweflige Säure — erzeugt, in blaues Ultramarin über. Ritter legt dar, dafs auch Breunlin's Analysen (1), welche der Letztere als

(1) Vgl. Jahresber. f. 1856, 358 ff. Die Ansicht, dafs im blauen Ultramarin unterschwefligs. Natron als wesentlicher Bestandtheil enthalten sei, war schon früher, namentlich durch Wilkens (Jahresber. f. 1856, 362), vertheidigt worden; Untersuchungen von A. Böckmann (Ann. Ch. Pharm. CXVIII, 212), nach welchen der Letztere sich gegen diese Ansicht ausspricht, sind im folgenden Jahresbericht zu besprechen.

nicht für die Annahme einer Sauerstoffsäure des Schwefels sprechend betrachtete, sich unter der Voraussetzung, dafs ein Theil des Natriums in der Form von unterschwefligs. Natron im blauen Ultramarin enthalten sei, deuten lassen. Das blaue Ultramarin betrachtet Ritter somit als eine Verbindung aus Natron-Thonerde-Silicat, Mehrfach-Schwefelnatrium und dem Natronsalz einer Säure des Schwefels; unter der Voraussetzung, dafs die letztere Säure unterschweflige Säure sei, und dahin gestellt sein lassend, in welchen Schweflungstufen das Natrium darin enthalten ist, giebt er für das blaue Ultramarin nach seinen Analysen die Zusammensetzung :

Ultramarin.

40,40 SiO_3; 31,88 Al_2O_3; 15,18 NaO; 1,65 KO; 2,39 Na u. 5,55 S; 1,84 NaO, S_2O_2*)

*) Summe = 98,89.

Das Schwefelkalium bildet nach Ritter beim Glühen mit kiesels. Thonerde nicht eine ultramarinartige Verbindung, sondern ein schwefelfreies Kali-Thonerde-Silicat.

Coeruleum.

Bleekrode (1) hat über eine neue von G. Rowney u. Comp. in den Handel gebrachte hellblaue (mit einem Stich ins Grünliche), bei künstlichem Lichte unverändert erscheinende, in der Oel- und Aquarellmalerei anwendbare, gut deckende und durch Sonne und Luft nicht veränderliche Farbe, welche als Coeruleum bezeichnet wird, Mittheilung gemacht; hiernach besteht diese Farbe aus 49,66 pC. Zinnoxyd, 18,66 Kobaltoxydul und 31,68 schwefels. Kalk und Kieselsäure.

Neue grüne Farbe.

In einer in den letzten Jahren als „arsenikfreies Grün" im Handel vorkommenden, dem Schweinfurter Grün indessen etwas an Lebhaftigkeit nachstehenden Farbe, die

(1) Rép. chim. appliquée III, 13.

Neue grüne Farbe.

das letztere ersetzen soll, fand C. Struve (1) 13,65 pC. chroms. Bleioxyd, 80,24 basisch-kohlens. Kupferoxyd, 0,77 Eisenoxyd, 2,65 kohlens. Kalk und 2,58 Feuchtigkeit (Summe = 99,89).

(1) Arch. Pharm. [2] CIV, 42; Dingl. pol. J. CLIX, 240; Chem. Centr. 1861, 78.

Mineralogie.

Bezüglich Breithaupt's Ansichten über die dreizehn Krystallisations-Systeme des Mineralreichs und das die Krystallisation der Mineralien im Allgemeinen Betreffende vgl. S. 11.

Allgemeines.

E. Söchting (1) hat eine Uebersicht der bis jetzt vorliegenden Beobachtungen über die Einschlüsse von Mineralien in krystallisirten Mineralien gegeben, und daran Betrachtungen über die Entstehung von Mineralien und Gebirgsarten geknüpft, welche ihn zu dem Schlusse führen, dafs, wenige Fälle ausgenommen bei denen eine Bildung auf feurigem Wege nicht abzustreiten oder mindestens sehr wahrscheinlich, die Entstehung der Einschlüsse gleich der Erzeugung der betreffenden Mineralkörper selbst, wenn auch vielleicht nicht überall ohne Hülfe von Wärme, doch wesentlich nur durch das Wasser statt haben konnte. Auch Delesse (2) hat eine Zusammenstellung über Einschlüsse in Mineralien, namentlich in deutlich krystallisirten, gegeben; vgl. unten bei Pseudomorphosen. — Söchting hat ferner (3) einen Nachtrag zu seiner Uebersicht der

Einschlüsse von Mineralien in Mineralien.

(1) Die Einschlüsse von Mineralien in krystallisirten Mineralien; Freiberg 1860. — (2) Ann. min. [5] XVI, 318. — (3) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVI, 460.

Einschlufs von Flüssigkeiten in Mineralien.

Beobachtungen, welche Einschlufs von Flüssigkeiten in Mineralien betreffen (1), gegeben.

Metalloïde. Diamant.

Ueber die wahre Lagerstätte der Diamanten in Minas Geraes in Brasilien haben Heufser und Claraz (2) Mittheilungen gemacht.

Einige Beobachtungen über Fluorescenz und Phosphorescenz an Diamanten hat J. H. Gladstone (3) mitgetheilt.

An schwarzem Diamant (Carbon) beobachtete Kenngott (4) bei Betrachtung desselben unter der Lupe krystallinisch-feinkörnige Structur der Masse und Vorhandensein kleiner Hohlräume, in welchen Octaëder bemerkbar waren.

Graphit.

Ueber ein Graphitvorkommen bei Wirges in der Nähe von Montabaur in Nassau hat Casselmann (5) Mittheilung gemacht. In einem Thon kommen knollenartig ausgesonderte Partieen vor, welche (bei 100° getrocknet) bis zu 37 pC. Kohlenstoff (der Rest ist wasserhaltiges Thonerdesilicat) enthalten.

Metalle. Osmium-iridium. (Irit.)

Claus (6) betrachtet das, was Hermann (7) unter der Bezeichnung *Irit* als eine Verbindung von oxydirten Platinmetallen mit Eisenoxyd und Chromoxyd beschrieb, nach seinen Untersuchungen als ein sehr mannichfaches Gemenge, welches hauptsächlich aus Osmiumiridium und Chromeisenstein besteht.

Platin.

Ueber Gediegen-Platin, eingewachsen in Gestein (anscheinend gelblichen Serpentin, welcher aufserdem noch kleine Chromeisenstein-Octaëder enthält) aus den Gold-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 765. — (2) Aus d. Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. XI, 448 in Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XV, 372; Jahrb. Min. 1861, 232. — (3) Rep. 29. Br. Assoc., Not. and Abstracts 69. — (4) Uebersicht d. Resultate mineral. Forsch. im Jahre 1859, 81. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXV, 346. — (6) N. Petersb. Acad. Bull. II, 161; J. pr. Chem. LXXX, 285. — (7) J. pr. Chem. XXII, 246; Berzelius' Jahresber. XXII, 191. Vgl. Jahresber. f. 1849, 784.

seifen-Lagern von Nischne-Tagilsk, hat B. Cotta (1) Mittheilung gemacht.

Gold.

Für den Goldgehalt des Rheinsands fand Daubrée (2), dafs derselbe nicht mit der Tiefe zunimmt. Derselbe besprach auch das Vorkommen von Gold bei Kenieba am Senegal; das Gold von letzterer Localität (geschmolzenes ergab 93,33 pC. Au u. 6,62 Ag; Waschgold ergab 86,1 pC. Au, 6,2 Ag, 7,5 Eisenglanz, Magneteisen u. Titaneisen, Summe = 99,8) und den es führenden Sand untersuchte Moissenet (3). Einen am Bakery Hill, Ballarat in Australien, gefundenen Goldklumpen von (engl.) 184 Pfund 9 Unzen beschrieb J. Tennant (4).

Silber.

Pseudomorphosen von Gediegen-Silber nach Sprödglaserz, auf Bleiglanz aufsitzend, von Przibram in Böhmen, beschrieb G. vom Rath (5).

Kupfer.

Bemerkenswerthe Vorkommnisse von Gediegen-Kupfer aus der Wosnessen'schen Kupfergrube in der sibirischen Kirgisensteppe und aus den Turjin'schen Kupfergruben bei Bogoslowsk im nördlichen Ural hat Helmersen (6) beschrieben. Ueber das Vorkommen von Gediegen-Kupfer in den Kupferkies-führenden Lagern, welche im Phyllit bei Graslitz im westlichen Theile des Erzgebirges aufsetzen, machte A. E. Reuss (7) Mittheilung.

Eisen.

Seebach (8) hat Untersuchungen über den wahrscheinlichen Ursprung des s. g. tellurischen Gediegen-Eisens von Grofs-Kamsdorf in Thüringen veröffentlicht. Er gelangt durch eingehende Erörterung Alles für diese

(1) Aus d. berg- u. hüttenmänn. Zeit. 1860, 495 in Jahrb. Min. 1861, 327. — (2) Instit. 1860, 111. — (3) Ann. min. [5] XVII, 13. — (4) Rep. 29. Br. Assoc., Not. and Abstracts, 85; Pogg. Ann. CXII, 644. — (5) Pogg. Ann. CXI, 266. — (6) N. Petersb. Acad. Bull. I, 321; im Ausz. Jahrb. Min. 1860, 573, 574. — (7) Aus Lotos, 1860, Juli, X, 184 in Jahrb. Min. 1861, 181. — (8) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. XII, 189; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVII, 98.

Frage in Betracht Kommenden (1) zu dem Resultat, dafs das Kamsdorfer Eisen ein Kunstproduct ist.

Telluride und Arsenide. Tetradymit.

C. T. Jackson (2) hatte für ein Mineral aus Field's Gold Mine bei Dahlonega in Georgia eine der des Bornits entsprechende Zusammensetzung angegeben, aber gegen das von ihm angewendete analytische Verfahren waren sofort Bedenken laut geworden (3). F. A. Genth (4) hat nun auch in zwei Analysen die Zusammensetzung dieses Minerals wesentlich anders gefunden; bei der Analyse *a* wurden Tellur und Wismuth durch die Behandlung ihrer Schwefelverbindungen mit Mehrfach-Schwefelammonium getrennt, bei *b* das Tellur aus der viel freie Schwefel- und Salzsäure enthaltenden Lösung der beiden Metalle mittelst schwefliger Säure ausgefällt. Genth fand für das fragliche Mineral, dessen spec. Gew. er = 7,941 bestimmte :

	Bi	Te	Cu	Fe	Au, Quarz u. a.	Selen	Summe
a :	50,83*)	48,22	0,06	0,17	0,72	Spur	100,00
b :	50,97	47,25	0,06	0,25	0,80	Spur	99,33

*) aus der Differenz; direct gefunden wurden 52,54.

wonach seine Zusammensetzung der des Tetradymits aus Fluvanna-County in Virginien (5) sehr nahe kommt und auch der Formel $BiTe_3$ entspricht.

In Tellurwismuth aus Cumberland fand Rammelsberg (6):

84,33 Bi; 6,73 Te; 6,43 S (Summe = 97,49),

entsprechend der Formel Bi_4TeS_4.

(1) Fleck fand (sehr abweichend von Klaproth's Analyse eines angeblich von Grofs-Kamsdorf stammenden Gediegen-Eisens, für welches Derselbe 6 pC. Pb und 1,5 Cu angab) in dem als Gediegen-Eisen von Kamsdorf im k. mineralog. Museum zu Dresden aufbewahrten Metall (sp. G. 6,628) 76,24 pC. Fe, 9,42 Ni, 1,16 Co, 8,22 Mo, 4,46 Cu, 0,18 Si (Summe = 99,68). — (2) Jahresber. f. 1859, 770. — (3) Vgl. daselbst. — (4) Amer. Mining Magazine and Journ. of Geology [2] I, 358; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XXXI, 368. Auf Jackson's Bemerkungen (Mining Magazine u. s. w. [2] I, 466) hat Genth eine seine Resultate aufrechthaltende Antwort (Mining Magazine u. s. w. [2] II, 64) folgen lassen. — (5) Jahresber. f. 1855, 907. — (6) Handb. d. Mineralchemie (Leipzig 1860), 4.

Whitneyit. (Darwinit.)

D. Forbes (1) hat ein bei Potrero Grande, südöstlich von Copiapo in Chili, vorkommendes, mit Genth's Whitneyt (2) identisches (3) Mineral als Darwinit benannt. Es soll hier in schmalen Adern in porphyrartigem Thongestein vorkommen. Es ist derb, ohne Anzeigen von Spaltbarkeit, ziemlich spröde, von ebenem Bruch, der Härte 3,5, dem spec. Gew. 8,57 bis 8,69, metallglänzend, auf frischen Flächen dunkel-silbergrau, läuft aber an der Luft bald bronzegelb an. Vier Analysen ergaben :

a	:	88,35 *) Cu;	0,38 Ag;	11,27 As
b	:	88,07 „ ;	0,24 „ ;	11,69 *) „
c	:	88,11 „ ;	0,08 „ ;	11,81 *) „
d	:	88,02 „ ;	0,42 „ ;	11,56 *) „

*) aus der Differenz.

entsprechend der für den Whitneyt aufgestellten Formel $Cu_{18}As$.

Nickelarsenikglanz.

Mit dem Nickelarsenikglanz von der Pfingstwiese bei Ems (4) findet sich nach Bergemann (5) eine nicht in Krystallen, sondern nur in gröfseren Stücken von blätterig-krystallinischem Gefüge vorkommende Nickelverbindung, die etwas tiefer grau ist als ersteres Mineral, in Härte, spec. Gew. und Löthrohrverhalten mit Nickelglanz übereinstimmt, und bei der Analyse eines auch unter der Lupe Nichts Fremdartiges zeigenden Bruchstückes ergab :

S	As	Sb	Ni	Co	Fe	Cu	Summe
21,51	33,25	0,62	22,78	1,64	16,64	4,01	100,45

Bergemann ist der Ansicht, dafs in diesem, vorläufig als eisenhaltiger Nickelarsenikglanz bezeichneten Mineral eine neue Verbindung von Eisen und Nickel mit Schwefel und Arsen und eine Kupferverbindung innig gemengt seien.

(1) Phil. Mag. [4] XX, 423; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 96; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVII, 97. — (2) Jahresber. f. 1859, 770. — (3) Wie Brush (Sill. Am. J. [2] XXXI, 370) erinnert. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1858, 678. — (5) J. pr. Chem. LXXIX, 412; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 770; Rép. chim. pure II, 325.

Sulfuride. Grauspiefsglanzerz.

Die Zusammensetzung des von verschiedenen Fundorten in den Handel gebrachten rohen Schwefelantimons untersuchte, namentlich mit Berücksichtigung des Arsengehaltes, E. Müller (1).

Realgar.

Einen eigenthümlich gestalteten Realgar-Krystall aus dem Dolomit des Binnenthales in Wallis beschrieb Hessenberg (2).

Fahlerz (Fournetit).

Eine bei Ardillats in der Gegend von Beaujeu, Dep. d. Rhone, mit Bleiglanz in quarzführendem Porphyr vorkommende Fahlerz-Varietät bezeichnet Mène (3) als Fournetit. Er fand für drei Stücke (*a*, *b*, *c*; *d* ist die für das von Gangart freie Mineral berechnete Zusammensetzung) :

	Sp. G.	Cu	Pb	S	X*)	Fe	As	Sb	Summe
a :	4,319	26,5	9,9	19,0	16,7	2,5	6,6	18,2	99,4
b :	4,305	23,0	8,7	16,7	27,4	2,1	5,8	16,0	99,7
c :	4,320	26,8	10,5	19,2	15,2	2,5	6,7	18,7	99,6
d :	—	32,0	12,0	23,0	—	3,0	8,0	22,0	100,0

*) Gangart.

Nadelerz.

Kokscharow (4) hat, was über das in den Beresow'schen Gruben (im Bergrevier von Katharinenburg) vorkommende Nadelerz bekannt ist, zusammengestellt.

Schilfglaserz (Freieslebenit).

A. E. Reuss (5) beschrieb das Vorkommen des Freieslebenits auf den Erzgänzen von Przibram in Böhmen und die Eigenschaften desselben. Das Mineral (sp. Gew. 6,230) ergab bei Payr's Analyse :

Sb	S	Ag	Pb	Fe
27,11	18,41	23,08	30,77	0,63

Polybasit.

Reuss (6) beschrieb auch das Auftreten des (hier zugleich mit Sprödglaserz vorkommenden) Polybasits auf

(1) Arch. Pharm. [2] CIII, 1; im Ausz. Jahrb. Min. 1861, 83. — (2) Abhandl. d. Senckenberg. naturf. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. III, 258. — (3) Compt. rend. LI, 463. — (4) Materialien zur Mineral. Rußlands III, 238. — (5) Aus Lotos, 1859, 51-56 in Jahrb. Min. 1860, 578. — (6) Aus Lotos, 1859, 85-89 in Jahrb. Min. 1860, 712; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVI, 372.

den Przibramer Erzgängen. Das deutlich krystallisirte Mineral von dem Johannes-Gange ergab bei Tonner's Analyse :

Ag	Cu	Fe	Sb	S	Summe
68,55	3,36	0,14	11,53	15,55	99,13

Silberkupferglanz (Stromeyerit).

Als eine Varietät des Stromeyerits beschrieb W. J. Taylor (1) ein bei Copiapo in Chili in kleinen sechsseitigen, dem rhombischen System angehörigen Krystallen vorkommendes Mineral, welches hier in Höhlungen in Schwerspath auf Quarz, zusammen mit dunklem Rothgültigerz, sich findet. Es zeigt Metallglanz, ist dunkelstahlgrau, der Strich fast schwarz; es ist geschmeidig, die Krystalle sind zerbrechlich; die Härte ist 2,5 bis 3. Die Analyse ergab :

16,35 S; 69,59 Ag; 11,12 Cu; 2,86 Fe (Summe = 99,92),

abweichend (mehr Silber und weniger Kupfer ergebend) von den für Stromeyerit von anderen Localitäten gefundenen Zahlen, entsprechend der Formel (Ag, 𝐂u, Fe)S. Kenngott (2) rechnet das Eisen als FeS_2 ab, und den Rest mit der Formel (Ag, Ꞓu)S zum Acanthit (3). Dafs der letztere dieselbe, der Formel AgS entsprechende Zusammensetzung hat, wie der Silberglanz, ergaben Weselsky's (4) Analysen *A* des Silberglanzes von Freiberg, *B* des Acanthits *a* von Freiberg, *b* von Joachimsthal :

Silberglanz. Acanthit.

	A	*Ba*	*Bb*
Ag	87,09	86,71	87,4
S	12,75	12,70	

Das (neue) Vorkommen (zusammen mit Silberglanz und Sprödglaserz) des Acanthits von der Grube Himmelsfürst zu Freiberg beschrieb Dauber (5), welcher auch das spec. Gew. und die Krystallform dieses Minerals ge-

(1) Aus Proc. Acad. Nat. Sc. Philadelphia, Nov. 1859 in Sill. Am. J. [2] XXIX, 380. — (2) Uebers. d. Resultate miner. Forsch. im Jahre 1859, 115. — (3) Jahresber. f. 1855, 907. — (4) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 841; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 893; J. pr. Chem. LXXXI, 487; Rép. chim. pure II, 389. — (5) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 685.

nauer bestimmte. Er fand das spec. Gew. = 7,164 bis 7,236 für Acanthit von Freiberg, = 7,188 bis 7,326 für Acanthit von Joachimsthal; das spec. Gew. des Silberglanzes von Freiberg wurde = 7,269 bis 7,317 gefunden. Die Krystallform des Acanthits fand er, wie es Kenngott angegeben hatte, rhombisch; vorherrschend sind an den flächenreichen Combinationen die Flächen $\infty P \,.\, \infty \breve{P}\infty \,.\, \infty \bar{P}\infty \,.\, P \,.\, \breve{P}\infty \,.\, \bar{P}\infty \,.\, 0P$; es ist $\infty P : \infty P = 110^0 54'$, $\infty P : P = 150^0 18'$, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ an der Hauptaxe = $90^0 19'$, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ daselbst = $69^0 24'$. Die Krystalle sind oft verbogen, manchmal gewunden; Zwillingsbildung zeigt sich, mit $\bar{P}\infty$ als Zusammensetzungsfläche.

Nickelkies. Casselmann (1) glaubt nach seiner Untersuchung über die Zusammensetzung der in der Nähe von Dillenburg auf einem Serpentingange vorkommenden Nickelerze (nickelhaltiger Kupfer- und Schwefelkiese), dafs die darin enthaltene Nickelverbindung Nickelkies ist, in welchem sich das Nickel theilweise durch Eisen ersetzt findet (2). An einem solchen Erzstück zeigte der eine, von ganz dünnen oxydischen Schnüren durchzogene Theil eine dem Schwefelkies ähnliche Farbe und ergab bei der Analyse :

S	Cu	Fe	Ni	SiO_3	CaO	X*)	HO**)	XX†)
30,96	27,61	28,79	7,45	0,75	1,07	1,66	0,19	1,52,

*) In rauchender Salpetersäure unlöslicher Rückstand. — **) Hygroscopische Feuchtigkeit. — †) Kobalt, Magnesia und Alkalien, aus der Differenz berechnet.

welche Zusammensetzung sehr nahe dem eines Gemenges von gleichen Aeq. Kupferkies $Cu_2S + Fe_2S_3$ und Eisennickelkies $(Fe_{2/5}, Ni_{3/5})S$ entspricht. Auch für den anderen, eine bräunliche Farbe zeigenden Theil jenes Erzstücks läfst sich die von Casselmann ausgeführte Analyse, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen, so deuten, dafs derselbe als ein Gemenge von solchem Eisen-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXV, 338; Dingl. pol. J. CLVIII, 80; im Ausz. Rép. chim. pure III, 91. — (2) ähnlich wie in Scheerer's Eisennickelkies von Lillehammer in Norwegen (Pogg. Ann. LVIII, 315).

nickelkies und Kupferkies mit Schwefelkies, Bitterspath, Eisenspath u. a. betrachtet werden kann, und Gleiches (nur dafs Vertretung von Nickel durch Eisen im Eisennickelkies nach wechselnden Verhältnissen anzunehmen ist) gilt für frühere Analysen solcher Dillenburger Nickelerze durch Schenkel und Bischof, welche Casselmann mittheilt.

Bleiglanz. Nöggerath (1) beschrieb Mifsbildungen von Bleiglanz-Octaëdern aus der Bergwerks-Concession Diepenlingen bei Stollberg.

Tournaire (2) bestimmte für eine gröfsere Zahl von Bleiglanzen von verschiedenen Localitäten Frankreichs den Silbergehalt.

Clayit. Clayit nennt W. J. Taylor (3) ein aus Peru stammendes Mineral, welches regulär krystallisirt ($\frac{O}{2} . \infty O$), auch amorph, als dünner Ueberzug auf Quarz vorkommt, schwarzgraue Farbe und eben solchen Strich hat, sich schneiden läfst, die Härte etwa = 2,5 hat, vor dem Löthrohr leicht schmilzt und die Blei-, Arsen- und Antimonreactionen giebt. Zwei Analysen des krystallisirten Minerals ergaben (*b* sei nicht frei von Verunreinigungen gewesen) :

	S	As	Sb	Pb	Cu	
a :	8,22 S;	9,78 As;	6,54 Sb;	68,51 Pb;	7,67 Cu;	Spur v. Ag
b :	8,14 „			67,40 „	5,62 „	

Das amorphe Mineral habe bestätigende Resultate gegeben. Taylor stellt die Formel (Pb, Ɠu) (S, As, Sb) auf; Brush (4) erinnert an Steinmannit; Kenngott (5) hält es für möglich, dafs das Mineral eine Pseudomorphose nach Fahlerz sei.

(1) Aus d. Verhandl. d. niederrhein. Gesellsch. f. Naturk. zu Bonn v. 4. Juli 1860 in Jahrb. Min. 1860, 573. — (2) Ann. min. [5] XVII, 35 ff. — (3) Aus Proc. Acad. Nat. Sc. Philadelphia, Nov. 1859 in Sill. Am. J. [2] XXIX, 367; Jahrb. Min. 1861, 185. — (4) Sill. Am. J. [2] XXIX, 367. — (5) Uebersicht d. Resultate mineral. Forsch. im Jahre 1859, 113.

Zinkblende.

Kokscharow (1) besprach das Vorkommen der Zinkblende in Rufsland.

Schwefelkies.

Ueber das pyroëlectrische Verhalten des Schwefelkieses hat Friedel (2) Beobachtungen mitgetheilt.

Wasserfreie Oxyde. Quarz.

An F. Scharff's Abhandlung über die Ausheilung verstümmelter oder im Wachsen behindert gewesener Krystalle (3), wo vorzugsweise der Quarz berücksichtigt ist, wurde schon S. 11 erinnert. Auch auf eine andere Abhandlung von Scharff (4), in welcher er zahlreiche auf den Bau der Quarzkrystalle bezügliche Wahrnehmungen zusammenstellt, können wir hier nur hinweisen. — Kenngott (5) beschrieb Quarz-Krystalle aus dem Tavetschthale in Graubünden, an welchen eine obere und eine untere Fläche 2P2 zu horizontaler Seitenkante zusammenstofsen (6).

Wiser (7) beschrieb Bergkrystall mit eingeschlossenen Rutil-Nadeln (aus der Gegend des Rhone-Gletschers in Ober-Wallis) und Rauchquarz mit eingeschlossenen Epidot-Krystallen (von der Mittelplatte am Kreuzli-Passe zwischen Uri und Graubünden).

Anatas.

Hessenberg (8) hat Anatas-Krystalle (wohl von Itabira in Minas Geraes, Brasilien) beschrieben; die dicktafeligen Combinationen zeigen $0P . P . {}^1/_7 P . P\infty . 3P\infty . {}^5/_{19} P5$.

Rutil.

Für den Rutil hatte Breithaupt angegeben, dafs derselbe auch Spuren von Spaltbarkeit nach P zeigt. W. H. Miller (9) fand die Spaltbarkeit in diesen Richtungen an mehreren Rutilkrystallen ganz deutlich, und

(1) Materialien zur Miner. Rufslands III, 184. — (2) Instit. 1860, 420; N. Arch. ph. nat. X, 183. — (3) Pogg. Ann. CIX, 529. — (4) Abhandl. d. Senckenberg'schen naturf. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. III, 1. — (5) Uebersicht über d. Resultate mineral. Forsch. im Jahre 1859, 78. — (6) Wie es schon Hessenberg (Jahresber. f. 1858, 689) für Bergkrystall aus dem Maderaner-Thal beschrieb. — (7) Jahrb. Min. 1860, 784 f. — (8) Abhandl. d. Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. III, 279. — (9) Phil. Mag. [4] XIX, 329.

bespricht auch Spuren von Spaltbarkeit an diesem Mineral nach $3P^3/_2$.

Rutil.

Haidinger (1) beschrieb schöne grofse Rutilkrystalle von Graves' Mount, Lincoln-County in Georgia. Sie zeigen $\infty P . \infty P \infty$, einerseits mit $P . \frac{P3}{2}$ (in tetraëdrischer Hemiëdrie; zwei Flächenpaare von P3, welche zwei im Endeck sich gegenüberliegenden Pflächen entsprechen, sind nur vorhanden), andererseits mit 0P.

Kokscharow (2) fand unter den Rutil-Krystallen, die als Begleiter des Euklas in den Goldseifen des Flusses Sanarka (Gouvernement Orenburg) vorkommen, einen nach dem von Miller (3) und Descloizeaux (4) schon für brasilianische Rutile beschriebenen Gesetz, mit $3P\infty$ als Zusammensetzungsfläche, gebildeten Zwilling (die daran vorkommenden Flächen waren $P . P\infty . \infty P\infty . \infty P2$).

Rutil von Snarum in Norwegen ergab, wie Scheerer (5) mittheilt, bei zwei von Rube ausgeführten Analysen 96,4 und 96,5 pC. Titansäure.

Eisenglanz.

Wiser (6) beschrieb Eisenglanz mit aufliegendem Rutil (auf Glimmerschiefer aus dem Binnenthale in Oberwallis), wo die Prismenflächen des Rutils parallel mit den Combinationskanten zwischen 0P und $^4/_3P2$ des Eisenglanz-Krystalles liegen (7).

Eisenglanz-Krystalle, deren Form die für Corund-Krystalle gewöhnlichere ist ($\infty P2 . ^4/_3 P2 . + R . 0R$ u. a.), von Reichenstein in Schlesien, beschrieb F. Pfaff (8).

(1) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 5. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. I, 229; Materialien zur Miner. Rufslands III, 213. — (3) Pogg. Ann. LVII, 480. — (4) Ann. ch. phys. [3] XIII. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXII, 179. — (6) Jahrb. Min. 1860, 787. — (7) Einen Fall der gewöhnlicheren Art des Aufliegens von Rutil auf Eisenglanz, wo die Pyramiden des ersteren gegen den Rand der Eisenglanz-Tafeln gerichtet sind, (aus den Schweizer-Alpen) beschrieb Delesse (Ann. min. [5] XVI, 345). — (8) Pogg. Ann. CXI, 275.

Magneteisen.

An der Küste von New-Plymouth in Neu-Seeland ist ein mächtiges Lager eines Eisensandes aufgefunden worden. Derselbe ist stark magnetisch; er zeigt glänzende schwarze Körnchen, anscheinend O . ∞O∞. Nach einer Analyse Gladstone's (1) wären in solchem Sande 94,0 pC. Fe_3O_4, 3,5 SiO_3, 1,5 Al_2O_3, 0,5 CaO (Summe = 99,5 enthalten) enthalten; nach Riley (2) ist auch Titansäure in demselben in erheblicher Menge enthalten, von deren Anwesenheit sich auch Gladstone (3) überzeugte.

Titaneisen.

T. S. Hunt (4) hat Mittheilungen gemacht über das Vorkommen von Titaneisen in Canada, namentlich an der St. Pauls-Bai am Lorenz-Strom. Das hier in mächtigen Lagern vorkommende Titaneisen ist derb, oft grobkörnig, von 4,56 bis 4,66 spec. Gew., und ergab:

10,42 Fe_2O_3; 48,60 TiO_2; 37,06 FeO; 3,60 MgO (Summe = 99,68).

Rothzinkerz.

W. P. Blake (5) beschrieb und analysirte ein sehr reines Rothzinkerz von Franklin in New-Jersey. Es ist diese Varietät viel heller und glänzender als das gewöhnliche Rothzinkerz, in der Farbe mehr dem Rothbleierz oder Realgar gleichend. Das durchscheinende orangegelbe Mineral ist parallel der Axe eines hexagonalen Prisma's und auch parallel der Endfläche deutlich spaltbar. Das von Blake beschriebene Handstück zeigte einzelne dünne hexagonale Prismen theilweise von einer weifsen emailartigen Masse, einem Verwitterungsproduct, umgeben. Die Härte wurde = 4 bis 4,5, das spec. Gew. = 5,684 gefunden; die Zusammensetzung:

99,47 ZnO; 0,68 Mn_2O_3; 0,23 Glühverlust (Summe = 100,38).

Kupferschwärze (Melaconit).

Kenngott (6) erklärt nach seinen Beobachtungen der bei Copper Harbor am Oberen-See gefundenen regu-

(1) Chem. News I, 116. — (2) Chem. News I, 159. — (3) Daselbst. — (4) Chem. News II, 41; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXII, 512; Rép. chim. pure II, 389. — (5) Aus d. Mining Magazine and Journ. of Geology [2] II, 94 in Sill. Am. J. [2] XXXI, 371. — (6) Uebersicht d. Resultate mineral. Forschungen im Jahre 1859, 97; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVI, 97.

lären Formen von Melaconit (1) dieselben mit Bestimmtheit für Pseudomorphosen. Die Härte fand er etwas über 4.

Wasserhaltige Oxyde. Brucit.

G. Rose (2) beschrieb Brucit von der Wood-Mine, Lancaster-County in Pennsylvanien. Das Mineral zeigt theilweise tafelartige Krystalle $0 R . + R . - {}^1/_3 R$ (es ist $0 R : + R =$ etwa 120^0, $0 R : - {}^1/_3 R = 150^0$, $+ R : - {}^1/_3 R = 90^0$; 0 R ist etwas uneben; parallel 0 R findet vollkommene Spaltbarkeit statt), theilweise dicke sechsseitige Prismen. Kenngott (3) beobachtete an einem tafelförmigen Krystall von Texas in Pennsylvanien die Combination $0 R . + R . - {}^1/_2 R$, die Härte = 2,5.

Igelström (4) fand Brucit an drei Localitäten bei Filipstad in Wermland; er kommt hier in kleinen rundlichen Massen, von 2,40 spec. Gew., in Kalkstein vor. Drei Analysen des Minerals ergaben :

68,80 MgO;	3,35 FeO;	28,80 HO	(Summe = 100,95)
66,80 „ ;	3,60 „ ;	29,50 „	(„ = 99,90)
68,51 „ ;	3,83 „ ;	27,67 „	(„ = 100,01)

Diaspor.

Kokscharow (5) beschrieb das Vorkommen des Diaspors im Ural (in der Nähe der Hütte Mramorskoi südlich von Katharinenburg) und die Form der hier gefundenen Krystalle. Für die rhombische Grundform P bestimmte er die Neigungen in den Endkanten = $116^0 40'$ und $151^0 31'$, in den Seitenkanten = $70^0 52'$, das Verhältniſs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 2,13397 : 1 : 0,64432. Als vorkommende Flächen fand er $P, 2 \check{P} 6, {}^5/_2 \bar{P} 5, 2 \check{P} \infty$, ${}^9/_4 \check{P} \infty, \infty P, \infty \check{P} 2, \infty \check{P} 6, \infty \check{P} 10, \infty \check{P} \infty$ und $\infty \bar{P} \infty$. — Einige neue Flächen, u. a. $\check{P} \infty$, beobachtete auch Kenngott (6) an Diaspor-Krystallen von Campo longo bei Dazio grande im Tessin.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 728; f. 1850, 703. — (2) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. XII, 178. Vgl. Jahresber. f. 1854, 816. — (3) Uebersicht d. Resultate mineral. Forsch. im Jahre 1859, 53. — (4) Aus d. K. Vetensk. Akad. Förhandl. 1858, 187 in Sill. Am. J. [2] XXXI, 358. — (5) Materialien zur Miner. Ruſslands III, 169. — (6) Uebersicht d. Resultate mineral. Forsch. im Jahre 1859, 64.

Gibbsit: Hydrargillit.

Brush (1) erklärt sich dagegen, daſs, wie dies Rammelsberg (2) that, die Bezeichnung Gibbsit dem zuerst so, später als Hydrargillit benannten Mineral Al_2O_3, 3HO genommen werde, da die Unsicherheit über die wahre Zusammensetzung des urprünglich als Gibbsit benannten und gleich damals richtig erkannten Minerals nur eine vorübergehende gewesen (3). (Rammelsberg ist dafür, daſs die Bezeichnung Gibbsit auf das von Hermann (4) untersuchte Thonerdephosphat übertragen werde.)

Brauneisenstein.

Bergemann (5) analysirte ein in Form kleiner kugeliger Einschlüsse im verwitternden mandelsteinartigen Anamesit vom Menzenberg in Rheinpreuſsen vorkommendes Mineral von dunkelgrauer ins Braune gehender Farbe, braunem Pulver, Härte etwas über 3, spec. Gew. 3,088, welches sich in Salzsäure bis auf wenige Flocken von Kieselsäure unter Chlorentwickelung vollständig löst. Es ergab:

65,88 Fe_2O_3; 5,99 Mn_2O_3; 9,85 SiO_3; 18,35 HO (Summe = 100,07).

Wenn auch die Sauerstoffgehalte von R_2O_3, SiO_3 und HO sich sehr nahe = 4 : 1 : 3 verhalten, hält es Bergemann doch für weniger wahrscheinlich, daſs das Mineral ein sehr basisches wasserhaltiges Silicat sei; eher möge es als ein Gemenge von Eisen- und Manganoxydhydrat mit einem Silicat zu halten sein.

Psilomelan.

K. List (6) untersuchte den Braunstein von der Grube Löhe bei Rothemühl in der Gegend von Olpe, welcher dem Brauneisenstein beigemengt vorkommt, der hier einen mächtigen Gang in der Grauwacke bildet. Der Psilomelan

(1) Sill. Am. J. [2] XXXI, 355 u. 361. — (2) Handbuch d. Mineralchemie, 145 u. 339. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1216; f. 1849, 775; f. 1851, 763; f. 1853, 791. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1216. — (5) J. pr. Chem. LXXIX, 411; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 770; Rép. chim. pure II, 325. — (6) Pogg. Ann. CX, 321; im Ausz. Jahrb. Min. 1861, 186; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 666; Chem. Centr. 1860, 1020; Rép. chim. pure II, 454.

Psilomelan.

findet sich theils in stalactitischen traubigen Massen von blauschwarzer Farbe, theils dicht, mit unvollkommen muscheligem Bruch, metallisch schimmernd und von eisengrauer Farbe; die Härte der dichten Varietät ist fast 7, das spec. Gew. 4,699. Die Analyse ergab :

Mn_3O_4	O*)	CuO	CoO	CaO	KO	HO	X**)	Summe
61,37 Mn u. 23,80 O	4,49	1,28	0,31	0,37	1,36	4,02	2,51	99,51.

*) Durch Glühen ausgetrieben. — **) In Salzsäure Unlösliches.

List giebt hiernach diesem Psilomelan die Formel $2MnO, 3MnO_2 + HO$. Psilomelane von anderen Fundorten hatten im Verhältniſs zum Mangan mehr Sauerstoff gegeben, selbst mehr als der von Rammelsberg für den Psilomelan aufgestellten Formel $MnO, 2MnO_2 + 2HO$ entspricht; List ist der Ansicht, daſs es wiederholter Analysen reiner Stücke bedarf, um über die Formel des Psilomelans im Allgemeinen entscheiden zu können.

Wasserfreie Silicate. Sillimanit.

Descloizeaux (1) betrachtet nach seinen Untersuchungen der optischen und krystallographischen Eigenschaften den Sillimanit nicht als zu dem Cyanit (Disthen) gehörig (2), sondern als eine eigene, rhombisch krystallisirende Species (zwei Prismen kommen vor, ein mit der Spaltungsrichtung Winkel von 145°30′ und ein mit derselben Winkel von 134°7′ machendes). Eine von Damour ausgeführte Analyse des Sillimanits ergab :

39,06 SiO_3; 59,58 Al_2O_3; 1,42 FeO; 0,28 MnO (Summe = 100,29),

der Formel $4Al_2O_3, 3SiO_3$ entsprechend. Als zu dem Sillimanit gehörig betrachtet Descloizeaux den Fibrolith, Bucholzit, Xenolith, Wörthit, Bamlit und Monrolit.

Staurolith.

Kenngott (3) beschrieb einen Staurolith-Krystall vom Monte Campione bei Faido im Tessin, welcher an der Combination $\infty \breve{P} \infty \,.\, \infty P \,.\, \bar{P} \infty$ noch eine basische Endfläche schief aufgesetzt, wie wenn der Krystall triklinometrisch wäre, zeigt.

(1) Ann. min. [5] XVI, 225. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 736. — (3) Uebersicht d. Resultate mineral. Forschungen im Jahre 1859, 76.

Euklas.

Kokscharow (1) hat im Anschlufs an seine krystallographische Untersuchung des Euklas (2) das spec. Gew. russischer Euklas-Krystalle bestimmt und dasselbe = 3,096 bis 3,103, im Mittel 3,100 gefunden.

Zirkon.

Ueber das Vorkommen des Zirkons in Rufsland, namentlich am Ural, im Tunkinskischen Gebirge und in dem Tomskischen Gouvernement, hat Kokscharow (3) Mittheilungen gemacht, und eine gröfsere Zahl hier gefundener Formen beschrieben (an den russischen Zirkonen findet sich auch 5 P 5). Seine Winkelmessungen stimmen fast genau mit den früher von Kupffer erhaltenen Resultaten (4) überein (Kokscharow fand P : P in den Endkanten = 123°20′21″, in den Seitenkanten = 84°19′23″). Auch die nach E. v. Hofmann's Vorgang in Rufsland als Engelhardit bezeichneten Krystalle aus dem Sande der Goldwäsche Ilginsk im Kreise von Atschinsk, im Tomskischen Gouvernement, sind nach Kokscharow Zirkon, aber von ganz ungewöhnlicher Form; sie zeigen vorherrschend P∞, woran ∞P∞ . ∞P . P und 3 P 3 untergeordnet auftreten.

(Engelhardit.)

Auerbachit.

Für Hermann's Auerbachit (5) fand Kokscharow (6) an der quadratischen Grundform P : P in den Endkanten = 122°43′, in den Seitenkanten = 85°21′, die Härte (gröfser als sie Hermann gefunden) = 7,5.

Gadolinit.

Descloizeaux und Damour (7) haben eine grofse Anzahl von Gadolinit-Varietäten optisch und in Beziehung auf ihr Verhalten beim Erhitzen untersucht. Wir können hier nur anführen, dafs sie den Gadolinit einzelner Fundorte (namentlich den von Hitteroe) optisch-zweiaxig, andere Varietäten das Licht einfach brechend, wieder andere wie

(1) Materialien zur Miner. Rufslands III, 131. — (2) Jahresber. f. 1859, 778. — (3) Materialien zur Miner. Rufslands III, 139. — (4) und auch, wie Kokscharow später (daselbst 193) erinnert, mit den von Dauber (Jahresber. f. 1859, 779) erhaltenen Resultaten. — (5) Jahresber. f. 1858, 708; f. 1859, 151. — (6) Materialien zur Miner. Rufslands III, 163. — (7) Ann. ch. phys. [3] LIX, 357.

Gemische dieser beiden Gadolinit-Arten sich verhaltend fanden. (Auch unter den Allaniten von verschiedenen Fundorten fanden sie einige optisch-zweiaxig, andere einfach-brechend, dasselbe auch für wasserhaltige Orthite, Fergusonit stellenweise schwach doppeltbrechend; sie haben noch mehrere andere Mineralien auf ihr Verhalten beim Erhitzen und im polarisirten Lichte untersucht.)

Chrysolith; Olivin.

Kleine grüne Olivinkörner vom Vesuv, aus dem vulkanischen Sande am Meeresufer ausgelesen, ergaben nach Rammelsberg (1) bei einer in dessen Laboratorium (2) ausgeführten Analyse :

40,35 SiO_3; 46,70 MgO; 12,34 FeO (Summe 99,39),

entsprechend der Formel ($2 FeO, SiO_2$) + 7 ($2 MgO, SiO_2$). Rammelsberg selbst untersuchte den krystallisirten weifsen Olivin (Levy's Forsterit) von der Monte Somma und fand dafür das spec. Gew. = 3,243 und die Zusammensetzung :

42,41 SiO_3; 53,30 MgO; 2,33 FeO (Summe 98,04),

wonach derselbe fast die reine Verbindung $2 MgO, SiO_2$ ist.

(Glinkit.)

G. Rose (3) besprach das Vorkommen der in ungewöhnlich grofsen Massen (in Gängen bis zu 3'' Mächtigkeit) im Talkschiefer von Kytschimsk nördlich von Miask im Ural auftretenden, als Glinkit benannten, derben Olivin-Varietät.

Veränderter Olivin.

Lewinstein (4) untersuchte veränderten Olivin aus dem (obgleich frisch aussehenden, doch auch bei Behandlung mit Säuren durch Aufbrausen u. a. erlittene Umwandlungen zeigenden) Basalt von Ihringen am Kaiserstuhl im Breisgau. Das Mineral, fein gepulvert zur Bestimmung

(1) Pogg. Ann. CIX, 567; im Ausz. Jahrb. Min. 1861, 90; Chem. Centr. 1860, 577; Rép. chim. pure II, 284. — (2) von Kalle (Rammelsberg's Handb. d. Mineralchemie, S. 487 f.). — (3) Aus d. Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. XI, 147 in Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XV, 369. — (4) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 82; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XV, 188.

des Wassergehaltes geglüht und dann durch längeres Digeriren mit Salzsäure aufgeschlossen, liefs hierbei 22,58 pC. unlöslichen Rückstand; die Zusammensetzung des Aufgeschlossenen, auf 100 berechnet, war :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO
42,23	8,46	14,89	0,91	3,22	1,56	1,18	27,55.

Monticellit.

In Monticellit vom Vesuv fand Rammelsberg (1) (die untersuchten Bruchstücke von Krystallen zeigten gelblichgraue Farbe, das spec. Gew. = 3,119) :

37,89 SiO_3; 34,92 CaO; 22,04 MgO; 5,61 FeO (Summe = 100,46), wonach das Mineral eine isomorphe Mischung 2CaO, SiO_3 + 2($^7/_8$Mg, $^1/_8$Fe)O, SiO_3 ist; das zweite Glied dieser Formel ist Chrysolith, mit welchem der Monticellit isomorph ist.

Augit.

Die Augit-Krystalle von Warwick, Orange-County in New-York, (einfache, durch das Vorherrschen von $+P\infty$ tafelförmige, und Zwillings-Krystalle) hat G. vom Rath (2) beschrieben; diese Krystalle sind zersetzt und auf ihren Flächen sitzen in gesetzmäfsiger Verwachsung neugebildete kleine farblose Hornblende-Nadeln.

Rammelsberg (3) untersuchte den Augit der Vesuv-Lava von 1858. Der Augit ist in der schwarzen porösen Lava nicht zu sehen, aber bei längerem Liegen der Lava in verdünnter Salzsäure wird sie weifs und zerreiblich und dann treten scharf ausgebildete schwarze Augit-Krystalle hervor, welche ergaben :

SiO_3	Al_2O_3	FeO *)	CaO	MgO	Summe
49,61	4,42	9,08	22,83	14,22	100,16

*) Die kleine Menge Eisenoxyd wurde nicht bestimmt.

Rammelsberg hebt hervor, dafs die vorliegenden Analysen des Augits der Vesuv-Laven sehr nahe überein-

(1) Pogg. Ann. CIX, 569; im Ausz. Jahrb. Min. 1861, 90; Chem. Centr. 1860, 578; Rép. chim. pure II, 284. — (2) Pogg. Ann. CXI, 263; Anzeige d. Untersuchung, aus d. Verhandl. d. niederrhein. Gesellsch. f. Naturk. zu Bonn 1860, 77, in Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVI, 491. — (3) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. XI, 497.

stimmen und dieser offenbar immer dieselbe Zusammensetzung hat.

Akmit. G. vom Rath (1) hat die Krystallform des Akmits besprochen, die an demselben vorkommenden Flächen genauer bestimmt und mit den bei anderen augitischen Mineralien vorkommenden verglichen.

Uralit. Das Vorkommen von Uralit in einem wahren Uralitporphyr aus Mexico (vom Westabhang der Cordillera, südlich von Zitacuaro) beschrieb G. vom Rath (2).

Diallag. Wie H. Fischer (3) mittheilt, fand Buckeisen für den Diallag aus den bei Ehrsberg unweit Schönau im Wiesenthale anstehenden Gabbro-Blöcken :

SiO_3	CaO	MgO	Fe_2O_3 *) u. Al_2O_3	HO	Summe
49,23	18,21	15,47	12,76	2,00	97,67.

*) Das Eisen ist als Oxyd berechnet.

Bei Frankenstein am Gumberge in Rheinpreufsen findet sich gangförmig ein weifses, äufserlich dem Wagnerit ähnliches und auch dafür gehaltenes Mineral. Dasselbe ist feinkörnig krystallinisch, undurchsichtig, von Härte 6 und spec. Gew. 3,445, wird durch Säuren nur wenig angegriffen, schmilzt vor dem Löthrohr zur durchsichtigen gelblichen Perle und zeigt die Reactionen der Kalk- und Thonsilicate; beim Erhitzen im Glasrohr färbt es sich vorübergehend stellenweise grün; nach dem Schmelzen wird es durch Salzsäure unter Gallertbildung zersetzt. In einem scheinbar homogenen Bruchstück fand Bergemann (4):

SiO_3	CaO	MgO	Al_2O_3	FeO	NaO	PO_5	MnO	HO u. CO_2	Summe
40,58	30,62	7,10	16,15	0,40	1,63	1,43	0,13	2,04	100,08

Die Sauerstoffgehalte in SiO_3, CaO u. MgO und Al_2O_3 verhalten sich = 21,1 : 11,5 : 7,5; Bergemann hält es für wahrscheinlich, dafs das Mineral ein Gemenge sei.

(1) Pogg. Ann. CXI, 254; Anzeige der Untersuchung, aus d. Verhandl. d. niederrhein. Gesellsch. f. Naturk. zu Bonn v. 9. Mai 1860, in Jahrb. Min. 1860, 447; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVI, 490. — (2) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. XII, 13. — (3) Verhandl. d. naturforsch. Gesellsch. zu Freiburg i. B., II, 8. — (4) J. pr. Chem. LXXIX, 413; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 770; Rép. chim. pure II, 326.

Lievrit.

Hessenberg (1) beschrieb Krystalle des Lievrits (Ilvaït's) von Elba. Aufser den von Descloizeaux (2) und früheren Forschern schon gefundenen Flächen fand er an mehreren Krystallen auch 4 $\bar{P}$ 4.

Leucit.

Rammelsberg (3) fand bei der Analyse der Leucitkörner, welche die schwarze glasige Masse der Vesuv-Lava von 1858 reichlich durchwachsen aber äufserst klein sind :

SiO_3	Al_2O_3	KO	NaO	CaO	Summe
57,24	22,96	18,61	0,93	0,91	100,65

Umgewandelter Leucit.

Bergemann (4) untersuchte umgewandelten Leucit aus der Gegend von Oberwiesenthal (5). Die sehr regelmäfsigen Formen 2 O 2 zeigen theils weifse, etwas ins Grünliche gehende, theils äufserlich bräunliche Farbe; die Masse ist krystallinisch-körnig und porös, von Härte 5,5 und spec. Gew. 2,5616, vor dem Löthrohr sich wie Orthoklas verhaltend, schwerer schmelzbar als gewöhnlicher Oligoklas; auch fein gepulvert wird das Mineral durch starke Salzsäure nur wenig zersetzt. Die Analyse ergab für das entwässerte Mineral (bei starkem Erhitzen verliert das lufttrockene 1,22 pC.) :

SiO_3	Al_2O_3	KO	NaO	FeO	MgO	CaO u. MnO	Summe
60,46	22,11	13,53	0,52	1,98	1,22	Spur	99,82

Das Verhältnifs der Sauerstoffgehalte in RO, Al_2O_3 und SiO_3 ist = 1 : 3,1 : 9,4, annähernd das eines Oligoklas, in welchem alles Natron durch Kali ersetzt ist, und mit einem solchen stimmen auch die anderen Eigenschaften des Minerals überein.

Feldspath.

Breithaupt (6) hat Bemerkungen bezüglich der

(1) Abhandl. d. Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. III, 255. — (2) Jahresber. f. 1856, 850. — (3) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. XI, 496. — (4) J. pr. Chem. LXXX, 418; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 33; Rép. chim. pure III, 137. — (5) Vgl. über das Vorkommen dieser Pseudomorphosen bei Böhmisch-Wiesenthal Naumann in Jahrb. Min. 1860, 61. — (6) Berg- u. hüttenmänn. Zeit. 1860, Nr. 12, 122 f.; Jahrb. Min. 1860, 445; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XV, 491.

regelmäfsigen Verwachsungen von je zwei verschiedenen Feldspath-Species veröffentlicht.

Feldspath.

Th. Scheerer (1) beschrieb einen eigenthümlichen Feldspath-Krystall von Arendal, welcher ihm über die Bildungsweise der Kernkrystalle (Perimorphosen) Aufschlufs zu geben scheint. Derselbe stammt von der Grenze zwischen Gneufs und Marmor; Marmor überdeckt nicht nur den Feldspath, sondern ist an vielen Stellen in die Krystalle eingedrungen; das Innere des fraglichen Feldspath-Krystalls ist nicht allein von Marmor, sondern auch von Epidot und Quarz ausgefüllt.

A. Mitscherlich's Bestimmungen des Barytgehaltes in verschiedenen Feldspath-Varietäten vgl. S. 641.

Orthoklas.

F. Pfaff (2) hat einen Adular-Krystall vom St. Gotthard beschrieben, an welchem auch, als Abstumpfung der Ecke zwischen ∞P, ($\infty P3$) u. $0P$, die Fläche $9P\,{}^{15}/_{18}$ auftritt.

G. vom Rath (3) fand in glasigem Feldspath aus dem Dolerit von der Löwenburg im Siebengebirge (die Rechtwinkeligkeit der Spaltungsrichtungen wurde besonders constatirt; spec. Gew. 2,56; zur Analyse stand nur eine kleine Menge zu Gebot) :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	X *)	Summe
69,0	19,7	1,4	Spur	5,3	5,0	0,4	100,8

*) Glühverlust.

Streng giebt in seinen Untersuchungen der quarzführenden Porphyre des Harzes (vgl. bei chemischer Geologie) auch die Analysen *I* (4) des fleischrothen, noch frisch aussehenden aber (vorzugsweise an den Umrissen) mit Salzsäure brausenden Orthoklases aus dem Porphyr des unteren Holzemmenthales, *II* (5) des fleischrothen,

(1) Berg- u. hüttenmänn. Zeit. 1860, Nr. 12, 123; im Ausz. Jahrb. Min. 1860, 350. — (2) Pogg. Ann. CXI, 276. — (3) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. XII, 44. — (4) Jahrb. Min. 1860, 151 ff. — (5) Daselbst, 153 f.

meist schon etwas zersetzten Orthoklases aus dem Porphyr aus dem Thale der geraden Lutter bei Lauterbach, *III* (1) des weifsen Feldspaths (s. g. Orthoklases) aus dem grauen Porphyr vom linken Abhang des Mühlenthals, dicht unterhalb Elbingerode, *IV* (2) des durchsichtigen Feldspaths (Labradors) aus dem schwarzen Porphyr bei Elbingerode und *V* (3) des Labradors aus dem schwarzen Porphyr von Rübeland :

Labrador.

	Sp. G.	SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	CO_2	Summe
I	2,56	61,80	19,28	2,02	2,19	0,01	12,18	0,68	0,25	1,69	100,10
II	2,46	61,75	19,62	1,21	0,88	0,45	12,82	—	1,12	—	97,85
III	2,63	51,83	16,92	0,77	10,09	0,41	5,70	3,65	8,91*)	—	98,30
IV	2,73	51,11	30,90	2,03	12,71	0,52	0,84	2,80	0,67	—	101,58
V	2,76	49,71	30,22	2,08	13,57	0,07	2,55	2,38	0,24	—	100,82

*) Glühverlust.

Anorthit.

Anorthit vom Carlington Mountain, Grafschaft Down in Irland, welcher hier mit Hornblende und Syenit vorkommt, ergab, wie R. P. Greg (4) mittheilt, bei Haughton's Analyse :

45,87 SiO_3; 34,73 Al_2O_3; 17,10 CaO; 1,55 MgO (Summe = 99,25).

Nephelin. (Eläolith.)

J. P. Kimball (5) fand für grünen Eläolith, welcher zusammen mit Sodalith in einer Ader in Syenitporphyr bei Salem in Massachusetts vorkam, das spec. Gew. = 2,629 und die Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	NaO	KO	X*)	Summe
44,31	32,80	Spur	0,40	16,43	5,50	1,47	100,91

*) Glühverlust.

Rammelsberg (6) untersuchte Nephelin-Krystalle, in einem Kalkstein der Monte Somma am Vesuv von Sodalith und Vesuvian begleitet vorkommend. Die durchsichtigen reinen Krystalle zeigten ∞P . ∞P2 . P (mit 88°6′ Seitenkantenwinkel) . ½P . 2P . P2, und ergaben die Zusammensetzung :

(1) Jahrb. Min. 1860, 269. — (2) Daselbst 288 u. 392. — (3) Daselbst 392. — (4) Phil. Mag. [4] XIX, 13. — (5) Sill. Am. J. [2] XXIX, 65. — (6) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. XI, 500.

SiO_3	Al_2O_3	NaO	KO	CaO	MgO	Summe *)
43,56	32,18	16,25	7,14	0,30	0,15	99,58

*) Mangel an Material verhinderte, einen Glühverlust anzustellen und auf Chlor zu prüfen.

Die Analyse giebt das Verhältnifs der Sauerstoffgehalte in RO, Al_2O_3 und SiO_3 = 5,55 : 15,03 : 22,61, bestätigend, dafs der Sauerstoffgehalt der Säure nicht gleich dem Sauerstoffgehalt aller Basen sondern etwas gröfser ist, entsprechend der Formel 4 RO, 4 Al_2O_3, 9 SiO_3.

Epidot; Bucklandit.

R. Hermann (1) bemerkt nachträglich zu seinen Untersuchungen über die Zusammensetzung der Epidote (2), dafs in Proben *A* von grünem Epidot (Pistazit) und *B* von schwarzem Epidot (Bucklandit), beide von Achmatowsk, welche er an Rammelsberg überschickte, auch Dieser Eisenoxydul gefunden hat. Rammelsberg's Analysen (3) ergaben :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	HO
A :	37,75	21,05	11,41	3,59	22,38	1,15	2,67
B :	38,27	21,25	9,09	5,57	22,75	1,07	2,00

Hermann erinnert weiter, dafs das Verhältnifs der Sauerstoffgehalte in RO, R_2O_3 und SiO_3 bei den Epidoten auch nach diesen Analysen keineswegs stets = 1 : 2 : 3 ist (für *A* ist es 1 : 1,743 : 2,567, für *B* = 1 : 1,550 : 2,435), auch nicht der von Scheerer (4) unter Annahme von polymerem Isomorphismus gegebenen Formel entspricht, wohl aber der von Hermann (5) selbst aufgestellten heteromeren Formel.

Kokscharow (6) hat in einer Abhandlung über den Epidot namentlich das Vorkommen der verschiedenen Varietäten dieses Minerals in Rufsland besprochen, und die Resultate seiner eigenen zahlreichen und gut übereinstimmenden Winkelmessungen (namentlich an Kry-

(1) J. pr. Chem. LXXXI, 233. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 786. — (3) von Diesem in seinem „Handbuch der Mineralchemie" (Leipzig 1860, S. 754 u. 759) veröffentlicht. — (4) Jahresber. f 1855, 932 f. — (5) Jahresber. f. 1859, 786. — (6) Materialien zur Miner. Rufslands III, 268.

Epidot; Bucklandit.

stallen von Achmatowsk, von Arendal und aus dem Zillerthal) mitgetheilt und mit denen früherer Untersuchungen verglichen. Er giebt den Epidotkrystallen die von Marignac (1) dafür vorgeschlagene Stellung, wonach die Fläche der vollkommensten Spaltbarkeit als 0P, die der weniger vollkommenen Spaltbarkeit als $\infty P \infty$ gedeutet wird; als Grundform wählt er eine monoklinometrische Pyramide, für welche das Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 1 : 0,63262 : 1,14234, der Winkel der geneigten Axen = 64°36′, und wo dann $\infty P \infty : + P \infty$ = 128°18′, $\infty P \infty : - P \infty$ = 150°6′, $0P : + P \infty$ = 116°18′, $0P : - P \infty$ = 145°18′, $\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt = 109°59,5′, $\infty P2 : \infty P2$ daselbst = 71°3′, $0P : (P \infty)$ = 121°31′, $+ P \infty : + P$ = 125°13′, $0P : + P$ = 104°48′ u. s. w. Er zählt die an dem Epidot beobachteten (auch von ihm neu gefundene) Flächen auf, und giebt eine Vergleichung der Bezeichnung derselben unter Beziehung auf die von ihm gewählte und auf die bisher gewöhnlich nach Mohs und Haidinger angenommene Grundform. — Den s. g. Bucklandit von Achmatowsk betrachtet Kokscharow als eine wahre aber eigenthümlich krystallisirte Varietät des Epidots (die an dem Epidot sonst gewöhnlich sehr ausgedehnten und den Krystallen häufig prismatische Ausbildung in der Richtung der Orthodiagonale gebenden Flächen $\infty P \infty$, 0P und $+ P \infty$ treten an dem Bucklandit nur als sehr schmale Abstumpfungsflächen auf oder sind selbst ganz verschwunden, so dafs die letzteren Krystalle, durch die Gleichgewichtscombination $\infty P . + P . (P \infty)$, das Ansehen einer Doppelpyramide mit unregelmäfsig sechsseitiger Basis haben können). Für den Thulit von Souland in Tellemarken hält Kokscharow, ob derselbe als eine Varietät des Epidots anzusehen, noch für zweifelhaft; für den Zoisit tritt er der Ansicht bei, dafs derselbe nicht als eine

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1174.

Varietät des Epidots sondern als eine selbstständige Species zu betrachten sei. — Auch Descloizeaux (1) betrachtet nach seiner Untersuchung der optischen Eigenschaften des Zoisits diesen als bestimmt verschieden (seine Krystallform als dem rhombischen System zugehörig) vom Epidot.

Zoisit.

Die Grundform des Epidots, wie sie Kokscharow gewählt, ist nur wenig von der dem Orthit beigelegten verschieden, für welches letztere Mineral Kokscharow (2) gleichfalls das Vorkommen verschiedener Varietäten (des Ural-Orthits, des Bagrationits und des gemeinen Orthits) in Rufsland besprochen, die beobachteten Combinationen beschrieben und die Resultate seiner Messungen (an Krystallen von Ural-Orthit und Bagrationit) mitgetheilt hat. Hiernach ist das Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 1 : 0,64403 : 1,14510, der Winkel der geneigten Axen = 65°0′, $\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt = 109°12′, $\infty P2 : \infty P2$ daselbst = 70°16′, $0P : +P$ = 105°4′, $0P : -P$ = 127°45′, $0P : (P\infty)$ = 121°49′ u. s. w. — Der (bisher nur an Einem Handstück in der Grube Achmatowsk gefundene) Bagrationit, welchen Kokscharow früher (3), in anderer Stellung und demgemäfs unter anderer Bezeichnung der Flächen, beschrieben hatte, ist — im Gegensatz zu den anderen, stets in der Richtung der Orthodiagonale sehr ausgedehnten, Orthit-Varietäten — in der Richtung der Orthodiagonale gar nicht ausgedehnt; seine Krystalle stehen zu denen der anderen Orthit-Varietäten in demselben Verhältnifs, wie die des Bucklandits von Achmatowsk zu denen der anderen Epidot-Varietäten (vgl. S. 764). — Das von Mendelejef (4) als Orthit untersuchte Fossil von Suontaka in Finnland hält Kokscharow für ein Gemenge von Orthit und einem anderen Mineral.

Orthit.

(Bagrationit.)

(1) Ann. min. [5] XVI, 219. — (2) Materialien zur Miner. Rufslands III, 344. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1174. — (4) Jahresber. f. 1858, 703.

Granat.

Unter den Granaten sind nach Breithaupt (1) einige optisch-einaxig, und zwar mit einer octaëdrischen Axe als optischer Axe.

Ueber das Auftreten von Triakisoctaëderflächen am Granat ($^3/_2$ O zusammen mit 2 O ∞ an 2 O 2; brauner Granat von Dognatzka im Banat) und von Würfelflächen (∞ O ∞ an ∞ O . 2 O 2 . 3 O $^3/_2$; brauner Granat aus der Gegend von Lienz in Tyrol) hat F. Pfaff (2) Mittheilung gemacht. Die Lagerungsverhältnisse und Krystallformen (namentlich Combinationen mit vorherrschendem O) des Granats von Elba beschrieb L. Bombicci (3).

Im Granat aus der Umgegend der Hütte Miask (die lebhaft rothen Krystalle zeigen 2 O 2 und das spec. Gew. 4,38) fand, wie Kokscharow (4) mittheilt, Lissenko: 36,30 SiO_3; 17,48 Al_2O_3; 30,60 MnO; 14,32 FeO; 0,51 CaO (Summe = 99,21).

Tschermak (5) untersuchte den Granat, welcher in Serpentin bei Dobschau (in Ungarn?) theils in grünen Körnern eingewachsen, theils in derben lichtgrünen Aggregaten als Ausfüllung von Gesteinsspalten vorkommt. Es ergab sich für ausgesuchte Krystallkörner das spec. Gew. = 3,72, die Zusammensetzung:

38 SiO_3; 28 Fe_2O_3; 3 Al_2O_3; 30 CaO; 2 MgO (Summe = 101).

Idokras.

Breithaupt (6) fand den grünen Idokras aus Piemont optisch-zweiaxig und theilt mit, daſs auch Jenzsch dieses gefunden. Vgl. S. 12.

Skapolith. (Paralogit.)

Kokscharow (7) fand an Krystallen von Nordenskiöld's Paralogit (8), welche Zuspitzungsflächen zeigten,

(1) In der S. 11 angef. Abhandl. — (2) Pogg. Ann. CXI, 273. Vgl. hier auch die Bemerkungen Poggendorff's, daſs Würfelflächen an dem Granat nicht gerade selten beobachtet wurden, und G. Rose's Mittheilung über die im Berliner mineral. Museum befindlichen Granaten von verschiedenen Fundorten, welche Würfelflächen zeigen. — (3) Cimento XI, 278. — (4) Materialien zur Miner. Ruſslands III, 230. — (5) Wien. Acad. Ber. XLII, 582; im Ausz. Rép. chim. pure III, 135. — (6) In der S. 11 angef. Abhandl. — (7) Materialien zur Miner. Ruſslands III, 187; N. Petersb. Acad. Bull. I, 231. — (8) Jahresber. f. 1857, 681.

die Winkel mit denen der Mejonitkrystalle ganz übereinstimmend; er betrachtet den Paralogit als eine Varietät des Wernerits.

(Sarkolith.) Rammelsberg (1) untersuchte den Sarkolith vom Vesuv. Er stellt das über die Krystallform dieses Minerals bekannt Gewordene zusammen (die beobachteten Flächen sind: P . $^1/_3$ P . 3 P . ∞P . P∞ . ∞P∞ . 0P . 3P3 . P3, welche letztere Form hemiëdrisch als quadratische Pyramide dritter Ordnung auftritt; Rammelsberg fand 0 P : P = 128°45′, 0 P : P ∞ = 138°27′); das spec. Gew. des untersuchten durchsichtigen röthlichen Sarkoliths wurde = 2,932 gefunden; das Mineral (welches mit Salzsäure eine vollständige Gallerte bildet) ergab die Zusammensetzung (meist im Mittel mehrerer Bestimmungen; es scheint auch eine Spur Fluor zu enthalten) :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	NaO	KO	Summe
40,51	22,15	32,36	3,30	1,20	99,52

Rammelsberg giebt ihm hiernach die Formel $2RO, SiO_3 + 2Al_2O_3, 3SiO_3$. Er erörtert noch die krystallographischen und chemischen Beziehungen des Sarkoliths zum Humboldtilith.

(Cordierit.) Kokscharow (2) hat das Vorkommen des Cordierits in Rufsland, aufser in Finnland auch am Ural, besprochen. Das Vorkommen am Ural ist neu; in der Umgegend des Dorfes Mursinka fanden sich kleine, etwa wallnufsgrofse Massen, theilweise stängelige Zusammensetzung dünner prismatischer Individuen ∞P . ∞$\bar{P}$∞ . (∞P : ∞P = 119°14′ etwa) zeigend, deren Härte = 7,5 und spec. Gew. = 2,605, welche nach R. Hermann's nachstehender Analyse Cordierit sind :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	LiO	HO	Summe
50,65	30,26	4,10	0,60	11,09	0,64	2,66	100,00

(1) Pogg. Ann. CIX, 570; im Ausz. Jahrb. Min. 1861, 91; Chem. Centr. 1860, 578; Rép. chim. pure II, 285. — (2) Materialien zur Miner. Rufslands III, 253.

Glimmer.

Plücker (1) hat Untersuchungen veröffentlicht über das magnetische Verhalten der verschiedenen Glimmer, und namentlich, wie das magnetische Verhalten derselben dem optischen analog ist und Senarmont's Anschauungsweise (2) zur Bestätigung gereicht.

Nöggerath (3) beschrieb Glimmer, welcher zwischen seinen Blättern schwarzen Turmalin (von Acworth in New-Hampshire) und rothen Granat (von Haddam in Connecticut) als ganz dünne Blättchen eingelagert enthält.

Wasserhaltige Silicate. Pektolith.

J. D. Whitney (4) hat, mit Hinweisung auf die ungenügende Uebereinstimmung der bisher vorliegenden Analysen des Pektoliths, eine Untersuchung des sehr reinen Minerals, welches im Bergen Hill, New-Jersey, gefunden wurde, veröffentlicht. Drei Analysen, bei welchen darauf, die Kieselsäure rein und vollständig abzuscheiden, besonders geachtet wurde, ergaben :

	SiO_3	CaO	MnO	FeO	NaO	HO *)
a :	54,82	33,12	0,66	0,26	8,78	2,36
b :	54,76	32,88	1,16		9,17	2,03
c :	54,27	32,83	1,24		8,94	2,72

*) Aus dem Verlust. Eine directe Bestimmung des Wassergehalts in dem bei 80° getrockneten Mineral gab bei b 3,03, bei c 2,75 pC.

Whitney giebt hiernach dem Pektolith die Formel $3NaO, 4SiO_3 + 4(3CaO, 2SiO_3) + 3HO$.

Pektolith von Långbans' Eisengrube in Wermland (hier in einer Kluft sich findend, die aus einem chloritähnlichen verwitterten Mineral und Kalkspath besteht) wurde von L. J. Igelström (5) untersucht. Das dem

(1) Pogg. Ann. CX, 397; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] LX, 241; Anzeige der Untersuchung Jahrb. Min. 1860, 568, aus d. Ber. d. Gesellsch. f. Natur- u. Heilk. in Bonn v. 12. Jan. 1860. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 169, 783. — (3) Aus d. Verhandl. d. niederrhein. Gesellsch. f. Naturk. in Bonn v. 7. Dec. 1859 in Jahrb. Min. 1860, 442; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVI, 490. — (4) Sill. Am. J. [2] XXIX, 205; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXII, 511; Chem. Centr. 1860, 800. — (5) Aus Oefvers. af Akad. Förhandl. 1859, 399 in J. pr. Chem. LXXXI, 396.

Asbest ähnliche, aber in den Fasern fester zusammengewachsene Mineral ergab, bei 100° getrocknet :

SiO_3	CaO	FeO u. MnO	NaO u. KO*)	HO
52,24	33,83	1,75	8,48	3,70

*) aus der Differenz.

Igelström giebt dem Mineral die Formel 3(RO, SiO_3) + CaO, HO.

Thorit; Orangit.

Scheerer (1) hat Mittheilung gemacht über das Nebeneinander-Vorkommen von Thorit und (vom ersteren nur durch einen etwas kleineren Wassergehalt unterschiedenem) Orangit im Zirkonsyenit Norwegens.

Dioptas.

Der Dioptas ist nach Breithaupt optisch-zweiaxig. Vgl. S. 11 f.

Demidoffit.

Demidoffit (2) kommt nach R. P. Greg (3) auch in Cumberland und in Cornwall (genauere Bezeichnung der Localitäten fehlt) zusammen mit Quarzgestein und Malachit, und auch bei Valparaiso zusammen mit Malachit und Atakamit, vor.

Zinkglas.

Schrauf (4) hat eine Monographie über die Krystallformen des Kieselzinkerzes veröffentlicht, die für dieses Mineral bekannten und von ihm neu beobachteten Flächen (5) zusammengestellt, die vorkommenden Combinationen beschrieben und neue Winkelmessungen angestellt. Er wählt als Grundform die von Rose dafür angenommene Pyramide (6), nimmt aber die als Makrodiagonale betrachtet gewesene Axe zur Hauptaxe. Seine Messungen führen, wenn man die von Rose früher gewählte Stellung der Grundform beibehält, zum Verhältniſs der Hauptaxe zur Makrodiagonale zur Brachydiagonale = 1 : 2,0928 : 1,6398. Schrauf hat für die verschiedenen Flächen die zur Be-

(1) Berg- u. hüttenmänn. Zeit. 1860, Nr. 12, 124; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVI, 94; Jahrb. Min. 1860, 569. — (2) Jahresber. f. 1856, 860. — (3) Phil. Mag. [4] XIX, 14. — (4) Wien. Acad. Ber. XXXVIII, 789. — (5) Mehrere waren schon von Hessenberg (Jahresber. f. 1858, 709) beobachtet. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1854, 837.

stimmung derselben nöthigen Winkel in grofser Vollständigkeit berechnet.

Cronstedtit. Damour (1) fand für Cronstedtit von Przibram in Böhmen das spec. Gew. 3,35 und die Zusammensetzung :

SiO_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	MnO	HO	Summe
21,39	29,08	33,52	4,02	1,01	9,76	98,78;

er giebt dafür die Formel : $6(FeO, MgO, MnO), SiO_3 + 2Fe_2O_3, SiO_3 + 6HO$.

Stilpnomelan. L. J. Igelström (2) analysirte den Stilpnomelan von der Pengrube, Kirchspiel Nordmark in Wermland, welcher sich hier in 4'' mächtigen Lagern, strahlig-blätterig, bisweilen in Kugeln und dann oft von Strahlstein durchzogen findet. Die Zusammensetzung des schwarzgrünen glänzenden, nicht durchscheinenden Minerals wird angegeben :

SiO_3	FeO	Al_2O_3	MgO	HO	Summe
45,61	37,70	5,00	3,00	9,14	100,45

Harmotom. Phillipsit. Rammelsberg (3) hat, unter Erinnerung an die früher über die Zusammensetzung des Harmotoms und des Phillipsits (des Baryt- und des Kalkharmotoms) ausgeführten Untersuchungen, die Resultate eigener neuerer Analysen ausgesuchter Krystalle des Harmotoms von Andreasberg (*A*; durch Behandlung mit schwacher Säure war der Kalkspath entfernt) und von Strontian (*B*) mitgetheilt, welche ergaben :

	SiO_3	Al_2O_3	BaO	KO	NaO	HO	Summe
A :	48,49	16,35	20.08	2,07	Spur	13,00	99,99
B :	47,52	16,94	20,25	1,00	1,09	13,45	100,25

Diese Analysen bestätigen das schon durch frühere Untersuchungen für den Harmotom ergebene Verhältnifs der Sauerstoffgehalte in RO, Al_2O_3, SiO_3 und HO = 1 : 3 : 10 : 5, wonach die Zusammensetzung dieses Minerals durch $RO, 2SiO_3 + Al_2O_3, 3SiO_3 + 5HO$ ausgedrückt werden kann.

(1) Ann. ch. phys. [3] LVIII, 99; im Ausz. Rép. chim. pure II, 252; Chem. Centr. 1860, 573. — (2) Aus Oefvers. af Akad. Förhandl. 1859, 399 in J. pr. Chem. LXXXI, 396. — (3) Pogg. Ann. CX, 622; im Ausz. Rép. chim. pure III, 137.

Rammelsberg erörtert noch, dafs bei dem ähnlich krystallisirten Phillipsit die Zusammensetzung eine andere ist; wenn auch die nach der Mehrzahl der vorliegenden Analysen für ihn anzunehmende Formel RO, SiO_2 + Al_2O_3, $3SiO_2$ + 5HO noch der Bestätigung durch genauere Analysen bedarf, scheint doch unzweifelhaft das Verhältnifs der Sauerstoffgehalte in den Basen und in der Kieselsäure = 1 : 2 zu sein.

Stilbit. (Heulandit.)

Rammelsberg (1) analysirte ausgesuchte Krystalle von Stilbit (Heulandit) von Teigerholm auf Island. Das lufttrockene Pulver ergab :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	KO	NaO	HO *)	Summe
59,63	15,14	6,24	2,35	0,46	15,48	99,30

*) Davon entweichen 1,91 bei zweitägigem Stehen des Pulvers über Schwefelsäure.

Das Verhältnifs der Sauerstoffgehalte in RO, Al_2O_3, SiO_3 u. HO ist nahezu = 1 : 3 : 12 : 6, entsprechend der Formel RO, SiO_3 + Al_2O_3, $3SiO_3$ + 6HO (+ 5HO, wenn man das über Schwefelsäure entweichende Wasser nicht als zur Constitution des Minerals gehörig betrachtet, was aber als weniger zulässig erscheine), oder nach Rammelsberg, bei Annahme der Formel SiO_2 für Kieselsäure, 2RO, $3SiO_2$ + $2Al_2O_3$, $9SiO_2$ + 12HO; Rammelsberg hebt hervor, dafs bei Annahme dieses Wassergehaltes Stilbit und Desmin gleiche Zusammensetzung haben und als heteromorphe Körper betrachtet werden können (2).

Laumontit.

Lewinstein (3) untersuchte Laumontit vom Lake Superior in verschiedenen Zuständen der Veränderung. Braunroth gewordener Laumontit liefs bei dem Aufschliefsen

(1) Pogg. Ann. CX, 525; im Ausz. Jahrb. Min. 1861, 188; Chem. Centr. 1860, 869; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVI, 186; Rép. chim. pure III, 186. — (2) Brush (Sill. Am. J. [2] XXXI, 362) erinnert, dafs deutsche Mineralogen als Stilbit benennen, was englische und amerikanische Mineralogen als Heulandit bezeichnen, und Desmin das von den letzteren als Stilbit bezeichnete Mineral. — (3) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 11; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XV, 187.

Laumontit. nach Mitscherlich's Verfahren, durch längeres Erhitzen des zerkleinerten Minerals mit Salzsäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbad, 23,99 pC. unlöslichen Rückstand, bestehend aus einem amorphen Pulver mit beigemengten krystallinischen Feldspathstückchen; das Aufgeschlossene ergab die Zusammensetzung *B*. Grün gewordener Laumontit liefs bei gleicher Behandlung 18,39 pC. Rückstand und das Aufgeschlossene ergab, gleichfalls auf 100 berechnet, die Zusammensetzung *C*. Lewinstein vergleicht diese Zusammensetzung mit der des normalen Laumontits (*A*) :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO
A :	51,8	21,5	—	11,3	—	—	—	15,4
B :	57,92	10,19	1,19	4,59	1,13	1,14	2,58	21,26
C :	55,21	22,58	2,55	0,98	1,31	3,45	3,41	10,51

Er bespricht, den im erwähnten Rückstand gefundenen Feldspath als aus Laumontit neu gebildet betrachtend und unter Erinnerung an Bischof's (1) Analyse einer Pseudomorphose von Feldspath nach Laumontit, die Umwandlung des Laumontits in Feldspath und die dabei vor sich gehende Aenderung der Zusammensetzung.

Thermophyllit. Der Thermophyllit (2) scheint nach W. H. Miller's (3) optischer Untersuchung unvollkommen ausgebildeter Krystalle rhombisch zu krystallisiren.

Klinochlor. Wie Kokscharow (4) mittheilt, erhielt H. Struve bei zwei Analysen des in der Grube Achmatowsk im Ural ziemlich oft in sehr grofsen blätterigen, den in Chester (Pennsylvanien) vorkommenden äufserlich sehr ähnlichen Massen sich findenden Klinochlors (Ripidolith nach Kobell) folgende Resultate :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	HO	Summe
31,64	13,54	5,83	36,20	0,05	12,74	100,00
31,52	13,96	6,12	35,68	0,05	12,67	100,00

(1) Jahresber. f. 1850, 779. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 716. — (3) Phil. Mag. [4] XIX, 330. — (4) Materialien zur Miner. Rufslands III, 236.

Aphrosiderit-ähnliches Mineral.

E. Erlenmeyer (1) untersuchte ein dem Aphrosiderit Sandberger's (2) ähnliches, die Kieselsäure beim Behandeln mit kalter Salzsäure jedoch nicht gallertartig, sondern in derselben krystallischen Form, wie sie das Mineral selbst zeigt, als (weifse) perlmutterglänzende Blättchen, beim Behandeln mit heifser Salzsäure in Flocken ausscheidendes Mineral *A* von der Rotheisensteingrube Bonscheuer bei Muttershausen in Nassau, *B* von einer Rotheisensteingrube bei Balduinstein an der Lahn. Der Strich des Minerals von beiden Fundorten ist apfelgrün; die Zusammensetzung wurde auch gleich gefunden :

	Sp. G.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	HO	Summe
A :	2,991	25,72	20,69	4,01	27,79	11,70	10,05	99,96
B :	3,007	25,99		4,13	27,60	11,98	10,13	

Erlenmeyer berechnet die Formel $3 R_2O_3$, $9 RO$, $6 SiO_2 + 8 HO$. Er erinnert an die nahe Uebereinstimmung in der Zusammensetzung des von ihm untersuchten Minerals und des von Hauer (3) analysirten aus einer Eisenglanzgrube in Obersteiermark, so wie dafs die äufseren Eigenschaften des ersteren mit denen eines von Ehrenberg in seinen Untersuchungen über den Grünsand (4) als „feine (Talk-) Chlorit-Erde aus der Schweiz" beschriebenen Minerals ganz übereinstimmen; Sandberger's Aphrosiderit scheint eine etwas verschiedene Zusammensetzung zu besitzen.

Pinit.

Streng (5) hat bezüglich der Form des Pinits, welcher in den quarzreichen grauen Porphyren des Harzes häufig vorkommt, einige Bemerkungen von Ulrich mitgetheilt (dieser betrachtet die zwölfseitig-prismatische Form als ein rechtwinkeliges Prisma mit zugeschärften Kanten); er selbst fand die Härte dieses grünlichgrauen Pinits = 2 bis 3,

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 145. — (2) Jahresber. f. 1850, 789. — (3) Jahresber. f. 1854, 849. — (4) Abhandl. d. k. Akad. zu Berlin 1855, 85. Vgl. Jahresber. f. 1854, 884; f. 1856, 894. — (5) Jahrb. Min. 1860, 263, 269.

das spec. Gew. = 2,62, die Zusammensetzung des Pinits aus dem grauen Porphyr vom linken Abhange des Mühlenthals, dicht unterhalb Elbingerode :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	X*)	Summe
47,51	31,17	1,85	1,24	1,55	7,23	0,15	9,02	99,72

*) Glühverlust.

Serpentin.

Lewinstein (1) untersuchte Pseudomorphosen von Serpentin nach Glimmer, von Sommerville, New-York (die Veränderung des bräunlichen, rhombische oder sechsseitige Tafeln bildenden Glimmers beginnt von Aufsen, gewöhnlich zuerst an den unebenen und gestreiften Seiten der Tafeln, und setzt sich vorzugsweise in den vollkommenen Spaltungsrichtungen nach Innen fort). Die Analyse ergab (da das Mineral nur sehr schwer von begleitendem Kalkspath vollständig zu trennen war, wurde aller gefundene Kalk als Kalkspath abgezogen, das Uebrige auf 100 berechnet) :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	NaO	KO	HO
47,24	2,32	1,10	33,23	0,67	0,57	14,87

Umbra.

Wie Kenngott (2) mittheilt, fand V. Merz bei der Analyse cyprischer Umbra in zwei Analysen *a* u. *b* und *c* im Mittel derselben :

	Thon	SiO_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	Al_2O_3	HO	Summe
a :	15,91		52,68	14,35	2,89	13,34	99,17
b :	15,73		52,21	14,53	3,08	13,34	98,89
c :	2,19	13,60	52,45	14,44	2,99	13,34	99,01

Kenngott berechnet das Aequivalentverhältnifs $3 R_2O_3, SiO_3, 5 HO$ und betrachtet mit Rücksicht darauf, dafs er aus Klaproth's Analyse (3) dasselbe Verhältnifs ableitet, es als sicher, dafs die Umbra eine selbstständige Mineralspecies ist.

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 15; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XV, 188. — (2) Uebersicht d. Resultate mineral. Forsch. im Jahre 1859, 50. — (3) Diese gab 48 pC. Fe_2O_3, 20 Mn_2O_3, 13 SiO_3, 5 Al_2O_3, 14 HO. Vgl. Jahresber. f. 1855, 951.

Silicate mit anderen Salzen. Topas.

Kokscharow (1) hat, im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen (2) über den Topas, noch eine gröfsere Zahl von Combinationen, welche er an russischen Topaskrystallen beobachtet hat, beschrieben.

Sodalith.

J. P. Kimball (3) fand für bei Salem in Massachusetts (in einem Syenitporphyr, zusammen mit Eläolith, vgl. S. 762) vorgekommenen Sodalith, fettglänzende lavendelblaue krystallinische Massen, das spec. Gew. 2,294 bis 2,314 und die Zusammensetzung (*a* alles Natrium als Natron, *b* das Chlor als Chlornatrium berechnet) :

a : 37,33 SiO_3; 32,70 Al_2O_3; Spur v. Fe_2O_3; 24,31 NaO; 6,99 Cl (Summe = 101,33)
b : 37,33 SiO_3; 32,70 Al_2O_3; 18,17 NaO; 11,56 NaCl (Summe = 99,76).

Rammelsberg (4) untersuchte Sodalith vom Vesuv, *A* farblosen (∞O; spec. Gew. = 2,136; aus einem aus Augit und Glimmer bestehenden Gestein) und *B* grünen (∞O . ∞O∞; aus einem Kalkstein, worin zugleich Vesuvian und Nephelin vorkommen). Er fand darin, *a* alles gefundene Natrium als Natron angegeben, *b* das Chlor als Chlornatrium berechnet :

A { *a* : 38,12 SiO_3; 31,68 Al_2O_3; 24,37 NaO; 6,69 Cl (Summe = 100,86)
A { *b* : 38,12 SiO_3; 31,68 Al_2O_3; 18,49 NaO; 11,06 NaCl (Summe = 99,35)
B { *a* : 38,76 SiO_3; 34,62 Al_2O_3; 23,43 NaO; 2,55 Cl (Summe = 99,36)
B { *b* : 38,76 SiO_3; 34,62 Al_2O_3; 21,18 NaO; 4,22 NaCl (Summe = 98,78)

Rammelsberg betrachtet hiernach den Natrolith vom Vesuv als NaO, SiO_2 + Al_2O_3, SiO_2 in Verbindung mit Chlornatrium nach wechselnden Verhältnissen. — Für kleine undurchsichtige jedoch ziemlich harte Rhombendodekaëder eines verwitterten Sodaliths aus Grönland, mit schwarzer Hornblende (Arfvedsonit?) vorkommend, fand er :

(1) Materialien zur Miner. Rufslands III, 195 u. 378 (hier u. a. einen in den Bergen des Flusses Urulga in Transbaikalien gefundenen durchsichtigen dunkelweingelben Topas-Krystall, welcher etwa 28 cm in der Richtung der Hauptaxe, 16 cm in der Richtung der Makrodiagonale und 12 cm in der Richtung der Brachydiagonale mifst). — (2) Jahresber. f. 1856, 866; f. 1857, 681. — (3) Sill. Am. J. [2] XXIX, 65. — (4) Pogg. Ann. CIX, 574; im Ausz. Jahrb. Min. 1861, 326; Chem. Centr. 1860, 579; Rép. chim. pure II, 285.

SiO_3	Al_2O_3	NaO	CaO	Cl	HO *)
43,20	32,54	11,42	3,00	Spur	9,84

*) aus d. Verlust.

Hauyn.

Für den schön blauen durchsichtigen Hauyn von der Monte Somma am Vesuv fand Rammelsberg (1) das spec. Gew. = 2,464 und (im Mittel von zwei Analysen) die Zusammensetzung :

SO_3	SiO_3	Al_2O_3 *)	CaO	NaO	KO	Summe
11,25	34,06	27,64	10,60	11,79	4,96	100,30,

*) mit Spuren von Eisenoxyd.

der Formel $RO, SO_3 + 2(RO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3)$ oder $RO, SO_3 + (2RO, SiO_3 + 2Al_2O_3, 3SiO_3)$ entsprechend.

Rammelsberg untersuchte später (2) auch noch den Hauyn aus der Lava von Melfi am Vulture. Eine sorgfältig ausgelesene Partie ergab das spec. Gew. = 2,466 und die Zusammensetzung :

Cl	SO_3	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	Summe
Spur	11,08	34,88	29,34	5,54	0,70	14,47	3,76	99,77,

gleichfalls der obigen Formel entsprechend.

Lasurstein.

Bergeron (3) beschrieb das beim Erhitzen (nur einmal; bei späterem Erhitzen desselben Stücks nicht wieder) sich zeigende Phosphoresciren eines von Coquimbo in Chili stammenden Lasursteins. — F. v. Hauer (4) machte Mittheilung über das Vorkommen von Lasurstein bei Ditro in der Gyergyó in Siebenbürgen, welches Mineral (Härte fast = 6; spec. Gew. 2,31) bei C. v. Hauer's Analyse ergab :

SiO_3	SO_3 *)	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	NaO **)
40,54	1,92	43,00	0,86	1,14	12,54

*) Glühverlust. — **) aus der Differenz.

(1) Pogg. Ann. CIX, 577; im Ausz. Jahrb. Min. 1861, 188; Chem. Centr. 1860, 580; Rép. chim. pure II, 285. — (2) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. XII, 273. — (3) Bull. géol. [2] XVII, 432; Jahrb. Min. 1860, 571; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVI, 95. — (4) Verhandl. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1860, 86; Jahrb. Min. 1860, 440; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XV, 490.

Davyn.

Für den Davyn war Uebereinstimmung der Krystallform mit der des Nephelins nachgewiesen und ersteres Mineral selbst nur als eine Varietät des letzteren betrachtet worden (1). Rammelsberg (2), welcher den Davyn vom Vesuv untersuchte, erinnert, dafs bei aller Uebereinstimmung der Form und der Spaltbarkeit (er fand diese für Davyn aufser parallel ∞P auch parallel $0P$ ganz vollkommen) beide Mineralien doch wesentlich verschiedenes spec. Gew. (der Davyn ein niedrigeres) und verschiedene Zusammensetzung besitzen. Er fand, dafs der Davyn stets, auch in durchsichtigen Stücken aus dem Inneren der Krystalle, mit Säuren aufbraust (von Chlor fanden sich nur Spuren). Es wurden bei den Analysen gefunden (bei der Analyse *a* wurde der Wassergehalt durch Glühen der Probe in einer kleinen Retorte mit Chlorcalciumvorlage bestimmt) :

	CO_2	SiO_3	Al_2O_3	CaO	NaO	KO	HO	Summe
a	5,68	38,76	28,10	9,32	15,72	1,10	1,96	99,59
b	6,01	36,81	28,66	10,83	15,85	1,21		
c	6,04	36,96	28,31	9,39				

Rammelsberg hebt hervor, dafs bei Abrechnung der der gefundenen Kohlensäure entsprechenden Menge kohlens. Kalks ein Silicat bleibt, dessen Zusammensetzung die des Nephelins ist, und dafs sich also der Davyn, ähnlich wie der Cancrinit (in welchem jedoch ein Carbonat von Kalk und Natron anzunehmen), als eine Verbindung von kohlens. Kalk mit Nephelin betrachten liefse.

Sphen.

Hessenberg (3) hat die für den Sphen beobachteten Flächen, und zwar vergleichend auf die von Rose, auf die von Mohs und auf die von Naumann gewählte Grundform bezogen, zusammengestellt und die Resultate seiner eigenen Untersuchungen an Sphenkrystallen aus dem Tavetschthal in Graubünden, von der Eisbruck-Alp bei Pfunders, vom Gotthard und von der Sella-Alp hinzugefügt.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 779. — (2) Pogg. Ann. CIX, 579; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 581; Rép. chim. pure II, 286. — (3) Abhandl. d. Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. III, 268.

Datolith.

G. Tschermak (1) fand in hellen Krystallstücken des Datoliths von Toggiana in Modena 38,2 pC. SiO_3, 34,9 CaO, 5,7 HO. Das spec. Gew. des Datoliths von diesem Fundort bestimmte er an wasserhellen Stücken zu 3,014, an trüben zu 2,987.

Tantalate; Niobate; Wolframiate; Chromate. Yttrotantalit.

A. E. Nordenskiöld (2) hat Beiträge zur Kenntnifs der in Schweden vorkommenden Yttrotantal- und Yttroniob-Mineralien veröffentlicht. Er hat gefunden, dafs zu Ytterby wenigstens zwei in krystallographischer Hinsicht ganz verschiedene Yttrotantal-Mineralien gefunden worden waren : ein rhombisch und ein quadratisch krystallisirtes. Das rhombische Mineral, Berzelius' schwarzem Yttrotantalit entsprechend, enthält nach der von Peretz (3) in H. Rose's Laboratorium ausgeführten Untersuchung wirklich Tantalsäure; das quadratische aber, Berzelius' dunkler Yttrotantalit, enthält keine Tantalsäure, sondern Niobsäure (Unterniobsäure?) und stimmt mit dem Fergusonit von Grönland überein. Aufserdem fand Nordenskiöld bei Ytterby noch ein, äufserlich dem schwarzen Yttrotantalit ähnliches Mineral, welches er als neue Species erkannte und als Hjelmit benennt. Er stellt die Resultate der auf die Ytterbyer Yttrotantal-Mineralien bezüglichen Untersuchungen mit den Ergebnissen seiner eigenen Forschungen zusammen; wir können hier nur auf die letzteren und die allgemeineren Schlufsfolgerungen eingehen.

Von dem Yttrotantalit kommen nach Nordenskiöld zwei verschiedene, ziemlich scharf getrennte Species vor, eine schwarze krystallisirte und eine gelbe amorphe, entsprechend Berzelius' schwarzem und gelbem Yttrotantalit

(1) Wien. Acad. Ber. XLI, 60; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 832; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVI, 185; Rép. chim. pure II, 388. — (2) Oefversigt af Kongl. Vetenscaps-Akademiens Förhandl., 1860, Nr. 1; Pogg. Ann. CXI, 278; J. pr. Chem. LXXXI, 193; im Ausz. Jahrb. Min. 1861, 329; Chem. Centr. 1860, 961; Rép. chim. pure III, 181. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1205.

Yttrotantalit.

(Berzelius hatte beide Species analysirt, Peretz wie angeführt das schwarze, Chandler (1) das gelbe Mineral). Aus der Messung der ebenen Winkel an kleinen, von matten Flächen begrenzten Krystallen des schwarzen Minerals, rhombischen Combinationen ∞P . ∞P̆∞ . 0P mit P̆∞ . 2P̄∞ . ∞P̆2 . ∞P̆5 . ∞P̄2 u. a., leitet Nordenskiöld ab die Neigung ∞P : ∞P̆∞ = 118°25′, ∞P̆∞ : P̆∞ = 138°34′, 0P : 2P̄∞ = 103°26′. Zwillingskrystalle wurden nicht beobachtet; nur eine ganz undeutliche Spaltungsrichtung scheint parallel ∞P̆∞ zu gehen. Nordenskiöld fand in dem schwarzen Mineral, dessen wahrscheinlichen Isomorphismus mit Polymignit, Polykras und Euxenit er noch erörtert:

TaO_2	WO_3	YO*)	CaO	FeO	UO	CuO	HO	Summe
56,56	3,87	19,56	4,27	8,90	0,82	Spur	6,68	100,66

*) „Gadoliniterde".

Fergusonit.

Das oben erwähnte quadratisch-krystallisirte, von Nordenskiöld als Fergusonit erkannte Mineral von Ytterby scheint nur selten sich zu finden; es kommt nach den Beobachtungen Nordenskiöld's hier stets, wenn auch undeutlich, krystallisirt vor, umschlossen von Quarz und Orthoklas und gemeinsam mit krystallisirtem Xenotim. Es ist dunkelbraun, schwach durchscheinend an den Kanten, glas- bis fettglänzend, von Härte 4,5 bis 5, dem spec. Gew. 4,89, körnigem bis flach-muscheligem Bruch. Es zeigt die Form des Fergusonits: 0P . P . $\frac{3P^{3}/_{2}}{2}$. $\frac{\infty P^{3}/_{2}}{2}$ (gemessen wurde P : P = 102½° bis 106°, 0P : P = 120°6′ bis 120°12′), und undeutliche und zweifelhafte Spaltbarkeit parallel 0P.

(1) Jahresber. f. 1856, 870. Wie Nordenskiöld in Pogg. Ann. CXI, 284 zusätzlich bemerkt, fand Chydenius bei der Analyse eines amorphen braunen Yttrotantalits von der Grube Kårarfvet bei Ytterby:

TaO_2	SnO_2	YO*)	CaO	CuO	FeO	UO	HO	Summe
56,44	0,42	30,43	2,27	0,27	3,27	1,19	4,83	99,12,

*) „Gadoliniterde"; von Ceriterde konnte keine Spur entdeckt werden.

wonach dieses Mineral mit dem gelben Yttrotantalit von Ytterby übereinstimmt.

Härte und spec. Gew. sind geringer als die des Grönländischen Fergusonits, in welchem letzteren auch kein Wasser gefunden wurde (1). Nordenskiöld fand in dem Mineral von Ytterby (nahe übereinstimmend mit der Analyse eines durch Berzelius (2) analysirten Minerals von Ytterby, wenn statt Tantalsäure Unterniobsäure gesetzt wird) :

Nb_2O_3 *)	WO_3 **)	YO †)	CaO	UO	FeO	HO	Summe
46,33	2,85	39,80	8,15	1,12	0,70	6,44	100,39

*) „Niobsäure". — **) Zinnoxydhaltig. — †) „Gadoliniterde".

Hjelmit. Das als Hjelmit bezeichnete Mineral, in der Nähe des Kårarfvet-Bruches bei Ytterby mit Granat, Gadolinit u. a. in der aus Quarz, Orthoklas, Albit und Glimmer bestehenden Bergart gefunden, hat rein schwarze Farbe (das Pulver ist schwarzgrau), metallischen Glanz, körnigen Bruch, die Härte = 5, das spec. Gew. = 5,82. Es liefs keine deutlichen Anzeigen von Krystallform, auch keine Spaltbarkeit erkennen. Vor dem Löthrohr decrepitirt es und zerfällt, giebt Wasser ab, wird ohne zu schmelzen in der Oxydationsflamme braun, durch Phosphorsalz leicht zu blaugrünem Glase, auch durch Borax leicht zu klarem, unklar zu flatterndem Glase gelöst, giebt mit Soda auf Kohle reducirt Metallflitter. Eine Analyse ergab :

TaO_2	SnO_2 *)	CuO	CaO	YO **)	CeO †)	UO	FeO	MnO	MgO	HO	Summe
62,42	6,56	0,10	4,26	5,19	1,07	4,87	8,06	3,32	0,26	3,26	99,37

*) mit Wolframsäure. — **) „Gadoliniterde". — †) „Ceriterde".

Euxenit. Nordenskiöld hat hieran anschliefsend auch vorläufige Mittheilungen gemacht über die Resultate noch von Mosander begonnener, von ihm selbst fortgesetzter Untersuchungen über die im Euxenit von Askeroe in Norwegen enthaltene Metallsäure. Er findet diese in mehrfacher Beziehung von den Säuren des Niobs, wie sie H. Rose beschrieben hat, verschieden, namentlich von der Niobsäure durch das spec. Gew. (4,15 und 4,28 wurde für die Säure aus dem Euxenit gefunden), durch die nach vorausgegangener

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 802. — (2) Afhandl. i Fisik, Kemi och Miner. IV, 281.

Bläuung schliefslich eintretende schwarze Färbung der Flüssigkeit, die bei Behandlung des Natronsalzes der Säure aus dem Euxenit mit Salzsäure, Schwefelsäure und Zink sich zeigt, ferner durch die wenigstens theilweise Löslichkeit des Natronsalzes in Aetznatron, durch die braune Farbe des mit Galläpfelinfusion erhaltenen Niederschlages und durch die krystallinische Structur und das Verhalten des Chlorids beim Erwärmen (es verflüchtigt sich vollständig ohne vorgängige Schmelzung), und von der Unterniobsäure durch die Löslichkeit des Natronsalzes in Aetznatron, durch das Löthrohrverhalten (die Säure aus dem Euxenit giebt mit Phosphorsalz in der Reductionsflamme eine rauchfarbene Perle), durch die brandgelbe Farbe des Chlorids u. a. Dafs auch Kobell die Säure im Euxenit wie in s. g. Tantalit von Tammela von der Unterniobsäure und von der Tantalsäure verschieden gefunden, dafs er diese Säure als Diansäure und den sie enthaltenden s. g. Tantalit als Dianit benannt und die Diansäure auch noch in anderen Mineralien aufgefunden hat, H. Rose wie auch H. Sainte-Claire-Deville und Damour aber die Verschiedenheit der Diansäure von den Säuren des Niobs nicht anerkennen, wurde schon S. 150 ff. dieses Berichtes besprochen.

Dianit.

Descloizeaux (1) hat die optischen Eigenschaften und im Zusammenhang damit nochmals die Krystallform des Wöhlerits untersucht; den in ersterer Beziehung gefundenen Resultaten Rechnung tragend stellt er jetzt den Wöhlerit so, dafs die früher (2) als verticale Pinakoïde betrachteten Flächen nun als Flächen eines (sehr nahe rechtwinkeligen) rhombischen Prisma's gedeutet werden.

Wöhlerit.

Kokscharow (3) hat das Vorkommen des im Ilmengebirge bei Miask am Ural sich findenden Aeschynits besprochen, die an diesem Mineral beobachteten Combinationen

Aeschynit.

(1) Ann. min. [5] XVI, 229. — (2) Vgl. Dauber's und Descloizeaux' frühere Bestimmungen im Jahresber. f. 1854, 852. — (3) Materialien zur Miner. Rufslands III, 384.

beschrieben und die (vermittelst eines einfachen Reflexionsgoniometers erhaltenen, von ihm selbst nur als annähernde betrachteten) Resultate seiner Messungen mitgetheilt. Hiernach ist für P das Verhältniſs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1,48442 : 0,72240 : 1, die Neigung in den Endkanten = 82°7′ und 136°57′, in den Seitenkanten = 113°59′, ferner ∞P : ∞P = 128°6′, ∞P̆2 : ∞P̆∞ = 134°13,5′, 2P̆∞ : ∞P̆∞ = 143°25′, 2P̆∞ : 0P = 126°35′. Selbst von den gewöhnlich angegebenen Spuren einer Spaltbarkeit nach ∞P̄∞ konnte Kokscharow Nichts wahrnehmen.

Wolfram. F. A. Bernoulli (1) hat die früheren analytischen Untersuchungen über Wolfram zusammengestellt; er selbst analysirte Wolfram *A* von Chanteloupe, *B* von Traversella, *C* von Zinnwald mit folgenden Resultaten :

	WO_3	FeO	MnO	CaO	NbO_2	Summe
A :	75,68	18,77	5,01	0,22	—	99,68
	75,75	18,08	5,75	—	0,31	99,89
B :	75,99	16,29	3,45	4,03	—	99,76
C :	75,15	9,72	13,99	Spur	1,10	99,96
	76,20	5,60	17,94	—	—	99,74
	75,98	18,51	5,02	—	0,52	100,03
	76,13	18,49	5,10	—	—	99,72

F. A. Genth (2) beschrieb Wolfram aus St.-Francis-County in Missouri. Das Mineral kommt hier zusammen mit etwas Glimmer in Quarz eingewachsen in Form undeutlicher krystallinischer Massen vor, zeigt deutliche Spaltbarkeit parallel ∞P̆∞, ist bräunlich-schwarz, der Strich zimmtbraun, das spec. Gew. 6,670. Bei den von G. J. Pöpplein ausgeführten Analysen wurde das Mineral bei *a* durch Schmelzen mit kohlens. Natron aufgeschlossen, bei *b* mittelst Salzsäure zersetzt :

(1) Pogg. Ann. CXI, 600. — (2) Amer. Mining Magazine and Journ. of Geology [2] I, 359; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XXXI, 371.

	WO_3	FeO	MnO	CaO	Summe
a :	75,29	5,69	19,02	1,13	101,13
b :	75,52		19,73		

Die Zusammensetzung entspricht der Formel FeO, WO_3 + 4(MnO, WO_3).

Scheelit.

Scheelitkrystalle P . P∞ . $\frac{Pm}{2}$. $\frac{nPm}{2}$, in verwendeter Stellung zu Zwillingen mit parallelen Axensystemen zusammengewachsen, so dafs bei Coïncidenz der Hauptaxe anscheinend eine holoëdrische Combination P . P∞ . Pm . nPm entstünde, hat Kenngott (1) beschrieben. Sie sind von Framont; ähnliche Zwillinge beobachtete Kenngott auch an Scheeliten von Zinnwald.

Das spec. Gew. von Scheelitkrystallen bestimmte Bernoulli (2) zu 6,02; die Analyse des Scheelits von Traversella ergab ihm im Mittel von sechs Analysen :

80,70 WO_3; 19,25 CaO; Summe = 99,95.

Rothbleierz.

Eine Zusammenstellung an dem Rothbleierz beobachteter Flächen hat Hessenberg (3) gegeben, zugleich mit der Beschreibung von Krystallen dieses Minerals von Beresowsk, welche einige neue Flächen zeigen. Auch Dauber (4) hat die krystallographische Untersuchung des Rothbleierzes (5) wieder aufgenommen, und zahlreiche Combinationen dieses Minerals beschrieben, beobachtet an Krystallen von Beresowsk, von Goiabeira, Minas Geraes in Brasilien, und von Labo auf der Insel Luzon, an welchen Krystallen er auch zahlreiche Messungen ausgeführt hat. Aus diesen Messungen leitet er jetzt ab das Verhältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 1 : 0,96023 : 0,91708, den Winkel der geneigten Axen = 77°27′.

(1) Uebersicht d. Result. mineral. Forschungen im Jahre 1859, 34; Jahrb. Min. 1861, 184. — (2) Pogg. Ann. CXI, 606. — (3) Abhandl. d. Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. III, 281. — (4) Wien. Acad. Ber. XLII, 19. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1859, 804.

Arseniate; Phosphate. Hörnesit.

Kenngott (1) hat für ein in dem Wiener Hofmineraliencabinet befindliches, als Talk (in Kalkspath eingewachsen) aus dem Banat bezeichnetes Mineral erkannt, dafs es kein Talk ist, und vermuthete in demselben eine neue Species. Haidinger (2) hat dieses Mineral als Hörnesit bezeichnet und giebt über dasselbe Folgendes an. Es bildet rhomboïdische Blättchen von 36 und 144°, an den Seiten zugeschärft, sehr der gewöhnlichsten Form des Gypses ähnlich und wohl auch dem monoklinometrischen System angehörig; es ist vollkommen spaltbar in der Richtung der Pinakoïdfläche, an den Spaltungsflächen perlmutterglänzend, weifs, durchsichtig (an dickeren Stellen durchscheinend), höchst milde und in dünnen Blättchen biegsam, von Härte 0,5 bis 1 und spec. Gew. 2,474; Splitter desselben schmelzen schon in der Kerzenflamme. Die von Hauer ausgeführte Analyse ergab :

24,54 MgO; 46,33 AsO_5; 29,07 HO (Summe = 99,94)

entsprechend der Formel 3 MgO, AsO_5 + 8 HO.

Apatit.

Breithaupt (3) fand verschiedene Apatite optisch-zweiaxig, den Winkel der optischen Axen wechselnd grofs. Nach einer Mittheilung an ihn fand auch Jenzsch den Apatit optisch-zweiaxig. Vgl. S. 12.

Einen flächenreichen Apatit-Krystall vom St. Gotthard, aufser den bisher bereits für diese Krystalle bekannten Flächen noch $\frac{2P^4/_3}{2}$ auch als hexagonale Pyramide dritter Ordnung zeigend, beschrieb F. Pfaff (4). Romanowsky bestimmte das spec. Gew. von Apatit-Krystallen aus dem Magnetberge Blagodat im Ural zu 3,20 und Kokscharow beschrieb Apatit-Krystalle, die auf schwarzem Turmalin von Schaitanka im District von Katharinenburg aufgewachsen waren (5).

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1860, 10. — (2) Wien. Acad. Ber. XL, 18; im Ausz. Instit. 1860, 183; Hauer's Analyse auch Rép. chim. pure II, 286. — (3) In der S. 11 angef. Abhandl. — (4) Pogg. Ann. CXI, 276. — (5) Materialien zur Miner. Rufslands III, 192.

Phosphorit.

Naranjo y Garza und **Peñuelas** (1) beschrieben das Vorkommen des Phosphorits bei Logrosan in Estremadura und geben die Resultate einer Analyse desselben, nach welcher sie fanden :

PO_5	SiO_2 u. Thon	ClH	FlH	CaO	Fe_2O_3	Verlust*)	Summe
40,12	3,10	0,06	2,27	53,50	0,61	0,79	100,45

*) bei was ?

Triplit.

Bergemann (2) untersuchte den Triplit von Peilau in Rheinpreufsen. Derselbe ist dem von Limoges ähnlich, aber von geringerem Glanz; er zeigt deutliche Spaltungsrichtungen, dunkelbraune, fast schwarze Farbe (das Pulver ist hell-leberbraun), ist in dünnen Splittern durchscheinend und zeigt in diesen häufig dunkler gefärbte Punkte, hat die Härte = 4 und das spec. Gew. = 3,617, derben bis splitterigen Bruch. Er ergab :

PO_5	FeO	MnO	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	SiO_3	X*)	Summe
32,76	31,72	30,83	1,55	1,19	0,32	0,41	0,23	1,28	100,29

*) Glühverlust.

also bezüglich der wesentlichen Bestandtheile eine der schon von **Berzelius** aufgestellten Formel $4 MnO, PO_5 + 4 FeO, PO_5$ entsprechende Zusammensetzung.

(Zwieselit; Eisenapatit.)

Kenngott (3) überzeugte sich durch Vergleichung der Eigenschaften des als Zwieselit oder Eisenapatit benannten Minerals, dafs dasselbe mit dem Triplit zusammenfällt und keine selbstständige Species ist.

Sulfate. Brochantit.

Kokscharow (4) untersuchte die Brochantit-Krystalle, welche in den Kupfergruben Gumeschewsk und Nischne-Tagilsk am Ural vorkommen. Sie zeigen die Flächen $\infty P \,.\, \infty \breve{P}2 \,.\, \infty \breve{P}\infty \,.\, \breve{P}\infty$; **Kokscharow** bestimmte, als Resultat der Messungen an mehreren Krystallen, die Neigung $\infty P : \infty P$ in brachydiagonalen Hauptschnitt $= 104^0 32'$, $\infty \breve{P}2 : \infty \breve{P}2$ daselbst $= 65^0 44'$, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$

(1) Bull. géol. [2] XVII, 157. — (2) J. pr. Chem. LXXIX, 414; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 771; Rép. chim. pure II, 326. — (3) Uebersicht der Result. miner. Forschungen im Jahr 1859, 30; Jahrb. Min. 1861, 186. — (4) Materialien zur Miner. Rufslands III, 260.

daselbst = 152°38′, das Verhältniſs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,77387 : 1 : 0,24354.

Pisanit. Pisanit nennt Kenngott (1) den von Pisani (2) untersuchten kupfer- und eisenhaltigen Vitriol.

Bleivitriol. Kokscharow (3) hat die Resultate seiner eigenen früheren Messungen (4) am Bleivitriol mit den von V. v. Lang und von Dauber erhaltenen (5) verglichen, die Uebereinstimmung derselben besprochen, und weitere, an einem neuerdings erhaltenen Krystall vom Monte Poni ausgeführte Messungen mitgetheilt.

Schwerspath. Hessenberg (6) beschrieb Vorkommnisse von Schwerspath, wo die Krystalle in hörnerartigen, gleich- und regelmäſsig gebauten Vorsprüngen ausgewachsen sind. Die Richtung dieses Auswuchses ist (die Hauptspaltungsfläche als $\infty\breve{P}\infty$ genommen) zuweilen gleichlaufend mit der Hauptaxe (so an einer vielleicht von Schneeberg stammenden Druse), zuweilen gleichlaufend mit der Brachydiagonale (so an einer Druse von Klein-Umstadt am Nordrand des Odenwaldes, deren Krystalle auſser $\infty\breve{P}\infty$. $\breve{P}\infty$. $\infty\breve{P}2$. $\infty\bar{P}\infty$. P . $\bar{P}^2/_3$. $\bar{P}^1/_2$. $\bar{P}^1/_3$. $\bar{P}^1/_4$. $\bar{P}^1/_5$. $^1/_3\bar{P}\infty$. $\bar{P}\infty$. $2\bar{P}\infty$ auch die neue Fläche $\frac{3}{8}\bar{P}\infty$ zeigen). — Einen an einer Seite wie durch die Einwirkung eines Lösungsmittels angegriffenen Schwerspath-Krystall von Przibram beschrieb Scheerer (7).

(Wolnyn.) Schrauf (8) hat krystallographisch-optische Untersuchungen über die Identität des s. g. Wolnyn mit Schwerspath veröffentlicht. Er fand diese Identität be-

(1) Uebersicht der Resultate mineral. Forsch. im Jahre 1859, 10. Das gleich S. 11 dieses Werkes unter Melanterit besonders besprochene Mineral ist dasselbe. — (2) Jahresber. f. 1859, 811. — (3) Materialien zur Miner. Ruſslands III, 243. — (4) Jahresber. f. 1853, 842; f. 1855, 968. — (5) Jahresber. f. 1859, 810 f. — (6) Abhandl. d. Senckenberg. naturf. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. III, 259. — (7) Aus d. berg- u. hüttenmänn. Zeit. 1860, Nr. 1, 9 in Jahrb. Min. 1860, 353. — (8) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 286.

stätigt; der Wolnyn ist in der Richtung der Makrodiagonale (das Spaltungsprisma als $\bar{P}\infty$ genommen), seltener in der Richtung der Hauptaxe prismatisch ausgebildeter Schwerspath mit $\infty\breve{P}\infty . \infty\bar{P}\infty . 2\bar{P}\infty . \bar{P}\infty$ als vorherrschenden Flächen. Schrauf bestimmte bei dieser Untersuchung auch mehrere, bisher noch am Schwerspath nicht beobachtete Flächen.

Cölestin.

Für den Cölestin, welcher bei Wassel in der Gegend von Lehrte, zwischen Hannover und Braunschweig, in Thonmergel in ungefärbten Platten oder Tafeln, deren Textur die Mitte zwischen faserig und dicht hält, vorkommt, fand W. Wicke (1) das spec. Gew. = 4,020 und die Zusammensetzung *A*. *B* ist die, nach Retschy's Mittheilung (2), von Guthe für diesen Cölestin gefundene Zusammensetzung :

A : 91,464 SrO, SO_3; 8,313 CaO, SO_3; 0,003 FeO (Summe = 99,780)
B : 92,356 „ ; 7,186 „ ; — („ = 99,542)

Glaserit.

Als wohl zu Glaserit gehörig betrachtet W. J. Taylor (3) ein Salz von den Chincha-Inseln, welches hier in Concretionen von 1/2 bis 3/4″ Durchmesser vorkommt, gelblichweifs, undurchsichtig, luftbeständig ist, krystallinische Structur, stechenden und bitteren Geschmack, die Härte = 2 hat. Zwei Analysen ergaben (beide Proben enthielten Spuren von organischer Substanz) :

a : 48,40 SO_3; 5,37 NH_4O; 43,45 KO; 1,68 NaO (Summe = 98,90)
b : 48,30 „ 5,10 „ 46,49 („ = 99,89)

entsprechend KO, SO_3, worin KO theilweise durch NH_4O und NaO ersetzt ist.

Glaubersalz.

Moissenet (4) fand in Glaubersalz, welches deutlich krystallisirt eine Ader in dem Gyps bei Saint-Rambert (Dep. d. Ain) bildet :

(1) Arch. Pharm. [2] CII, 32; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 490. — (2) Aus d. Schriften d. naturhist. Gesellsch. zu Hannover in Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVI, 371. — (3) Aus Proc. Acad. Nat. Sc. Philadelphia, Nov. 1859 in Sill. Am. J. [2] XXIX, 372; Jahrb. Min. 1861, 185. — (4) Ann. min. [5] XVII, 16.

20,0 NaO; 0,7 MgO; 26,0 SO_3; Spur v. ClH; 53,3 HO.

Brongniartin. (Glauberit.) In ziegelrothem, harzig aussehendem, leicht zerbrechlichem Glauberit, welcher zusammen mit Polyhalit und etwas Anhydrit in Steinsalz bei Varengeville in der Gegend von Nancy vorkommt, fand Pisani (1) 50,50 pC. NaO, SO_3, 48,78 CaO, SO_3 und 0,40 eisenschüssigen Thon (Summe = 99,68), der Formel NaO, SO_3 + CaO, SO_3 entsprechend.

Kieserit. Wie wir einer kurzen Angabe (2) entnehmen, hat Reichardt ein im Stafsfurther Schacht vorkommendes Salz als Kiescrit bezeichnet, in welchem er fand :

21,66 MgO; 43,05 SO_3; 34,56 HO (Summe = 99,27);

beigefügt ist eine auf MgO, SO_3 + 3 HO passende Berechnung. — M. Siewert (3) unterschied an einer ihm als Kieserit übergebenen Probe einen opalartig - durchscheinenden, leichter zu zerschlagenden und einen etwas dunkeler gelben, undurchsichtigen, viel härteren Theil. Ersterer verlor bei 100° nur unerheblich an Gewicht; er ergab bei dem Lösen in Salpetersäure 0,26 und 0,66 pC. Rückstand, enthielt auch eine Spur Chlor; ohne Berücksichtigung dieser Beimengungen wurde die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Substanz gefunden :

58,98 u. 58,90 pC. SO_3; 28,51 u. 28,61 MgO; 13,47 HO,

entsprechend der Formel MgO, SO_3 + HO. Der härtere Theil ergab bei dem Behandeln mit heifsem Wasser einen 1,5 pC. betragenden Rückstand, welcher noch schwefels. Magnesia, dann noch an Magnesia gebunden Borsäure enthielt. — Auch nach B. Leopold's (4) Untersuchungen kommt dem Kieserit die Formel MgO, SO_3 + HO zu; er leitet aus seinen Versuchen für dieses Mineral als gefundene ab die Procentgehalte :

57,78 SO_3; 28,78 MgO; 14,13 HO (Summe = 100,69),

(1) Compt. rend. LI, 781; im Ausz. Jahrb. Min. 1861, 90; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 114. — (2) Arch. Pharm. [2] CIII, 346, aus Reichardt's Schrift : das Salzbergwerk Stassfurth bei Magdeburg, 1860. — (3) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVII, 49. — (4) Daselbst, 51.

fand aber auch demselben 0,5 bis 1,2 pC. einer unlöslichen Borsäure-Verbindung beigemengt.

Mangan-Magnesia-Alaun. Keramohalit.

Wie Kenngott (1) mittheilt, fand E. Schweizer bei der Analyse von s. g. Keramohalit aus dem Maderaner-Thale in Canton Uri :

SO_3	Al_2O_3	MgO	MnO	FeO	KO	CuO	CaO	X*)	Cl	HO†)
35,69	10,55	3,74	2,51	1,06	0,58	0,22	0,27	1,12	Spur	44,26

*) In Wasser Unlösliches. — †) Mit Ammoniak.

Die untersuchte Substanz erscheint im Ganzen als Ein Mineral, lockere Haufwerke bildend, die aus kleinen Partien faseriger gelblich-grauer Kryställchen zusammengesetzt sind. Schweizer hebt die Uebereinstimmung in der Zusammensetzung dieses Salzes und der des von Stromeyer analysirten s. g. Mangan-Magnesia-Alauns vom Bosjesmanns-Flusse in Süd-Afrika (2) hervor. Bei dem Umkrystallisiren bildeten sich magnesia- und manganfreie Octaëder, die wesentlich aus Ammoniak-Alaun bestanden. Schweizer ist hiernach geneigt, die untersuchte Substanz für ein Gemenge mehrerer Salze oder Doppelsalze zu halten. Kenngott legt dar, daſs sich auf Grund dieser Annahme keine wahrscheinliche Zusammensetzung des Salzgemenges berechnen läſst, und hält es für wahrscheinlicher, daſs das Mineral vorherrschend ein in beginnender Verwitterung begriffener Magnesia-Alaun sei, in welchem die Magnesia theilweise durch andere Basen ersetzt ist. Er macht noch über die Vorkommnisse dieses Minerals in der Schweiz Mittheilung.

Carbonate. Malachit.

An 1mm dicken durchsichtigen Malachitkrystallen von Rezbanya fand Hessenberg (3) das gewöhnliche Prisma ∞P (mit Winkeln von 103°42′ im klinodiagonalen Haupt-

(1) Uebersicht d. mineral. Forsch. im Jahre 1859, 12. — (2) Pogg. Ann. XXXI, 337; auch der des von J. L. Smith untersuchten (umkrystallisirten) Mangan-Magnesia-Alauns vom groſsen Salzsee (Jahresber. f. 1854, 863). Vgl. auch Jahresber. f. 1850, 757; f. 1858, 762. — (3) Abhandl. d. Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. III, 285.

schnitt) zugeschärft durch domatische Flächen, die an der Hauptaxe unter etwa 152° zu einander geneigt sind. Betrachtet man die gewöhnlich beschriebene (unter 123°38′ zugeschärfte) Malachitform als die Zwillingsform (mit $\infty P \infty$ als Zwillingsfläche) $\infty P . \infty P \infty . - P \infty$, so scheinen die von Hessenberg beobachteten domatischen Flächen $- \frac{1}{2} P \infty$ zu sein.

Kalkspath. F. Scharff (1) hat Bemerkungen über die milchige Trübung auf der Endfläche des säuligen Kalkspaths, und über den Bau von Kalkspath-Krystallen überhaupt, veröffentlicht.

Ueber prismatische Kalkspathformen von Luganure, Grafschaft Wicklow in Irland, hat W. K. Sullivan (2) Mittheilungen gemacht.

Hessenberg (3) beschrieb Kalkspath-Krystalle von Rossie, St. Lawrence-County in New-York ($R . 0 R . 4 R . 4 R^2 . 2 R^{11/4} . {}^{32}/_{35} R^{11/4}$; letztere beiden Scalenoëder sind neu; Zwillinge mit 0 R als Zusammensetzungsfläche), von unbekanntem Fundort (an dem flächenreichen Krystall ist das Scalenoëder ${}^{16}/_{7} R^2$ vorherrschend), von Andreasberg (bauchig aufgeschwollene stumpf-scalenoëdrische Formen mit $- 2 R$, und an den Endecken durch $- {}^{8}/_{7} R$ zugespitzt) und aus dem Maderaner Thal im Canton Uri (an der aufser 0 R zahlreiche Rhomboëder zeigenden Combination findet sich auch $- {}^{1}/_{10} R$).

Tschermak (4) hat Mittheilungen gemacht über Kalkspath-Krystalle mit Kernen, namentlich solche, wo die Hülle eine andere Form als der Kern hat; hierhergehörige Beobachtungen sind von Bournon (5), Richter (6)

(1) Jahrb. Min. 1860, 535. — (2) Aus d. Atlantis, Nr. V, 176 in Phil. Mag. [4] XIX, 333. — (3) Abhandl. d. Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. III, 262. — (4) Wien. Acad. Ber. XL, 109; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVI, 185. — (5) Traité complet de la chaux carbonatée I, 340 (u. II, 310; vgl. Delesse in Ann. min. [5] XVI, 344). — (6) Zeitschr. f. Physik u. verwandte Wissensch. II u. III.

Kalkspath.

und H. Kopp (1) beschrieben worden. Tschermak beschrieb Kalkspathkrystalle von Čeladna in Mähren, bei welchen in einer wasserhellen, + R (häufig mit — 2 R) zeigenden Hülle braune, mit der Hülle fest verwachsene Kerne von der Form — 2 R stecken. Die wasserhelle Hülle ist fast reiner kohlens. Kalk, nur Spuren von Magnesia enthaltend; in dem braunen Kern (spec. Gew. 2,80) wurden gefunden :

CaO, CO_2	FeO, CO_2	MnO, CO_2	MgO, CO_2	Unlösl. *)
96,57	2,17	Spur	0,36	0,90

*) Eisensilicat.

Am Gümbelberge bei Neutitschein in Mähren finden sich von blasiger Diabas-Masse umschlossen grobkörnige Kalkblöcke von blaulich-grüner Farbe und mattem Ansehen auf den Spaltflächen. Tschermak (2) fand darin :

A *)						*B* **)	Summe
CO_2	SiO_3	FeO	CaO	MgO	HO		
33,10	0,12	4,57	40,41	1,09	1,80	19,07	100,16

*) In sehr verdünnter Salzsäure löslich. — **) Unlöslich (Diabas).

Der im Grünstein-Gebirge bei Neutitschein in Mähren südlich von diesem Orte auftretende graugrüne meistens sehr feinkörnige Kalk-Diabas zeigt nach Tschermak (3) unter dem Mikroscop stets einen weifsen trüben Feldspath, kurze dunkelgrüne Säulchen von Augit, und viele weifse Kalkspath-Körnchen; an manchen Stellen aber, namentlich bei Blauendorf und Senftleben, findet sich in ihm ein dunkel-graugrüner körniger Kalk in Körnern von etwa 5mm Durchmesser, deren (im Endkantenwinkel unter 105° bis 106° geneigte) Spaltflächen fettglänzend oder matt sind, und welche mit Säuren behandelt eine erhebliche Menge eines im Mineral gleichförmig vertheilten dunkelgrünen sandigen Pulvers hinterlassen. Es ergab der sich bei Behandlung mit Essigsäure bei etwa 50° lösende Theil *A* und der dabei ungelöst bleibende *B* :

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 118. — (2) Wien. Ber. XL, 130. — (3) Daselbst, 139.

A : 56,06 CaO, CO_2; 5,53 MgO, CO_2; 4,00 Fe_2O_3 (Summe = 65,59 pC.)
B : 28,98 SiO_3; 3,52 Al_2O_3; 1,76 FeO; 0,63 MgO („ = 34,89 „)

Konit.

Ein in den nördlich vom Siebengebirge auftretenden Basalten in Form graugelber, gelblicher bis bräunlicher amorpher Einschlüsse von sehr wechselnder Gröſse vorkommendes Mineral, welches in dünnen Splittern durchscheinend ist, das spec. Gew. 3,804 und Härte über 3 ergab, zeigte sich bei Bergemann's (1) Analyse einer gelblichen (der am häufigsten vorkommenden) Varietät bestehend aus :

FeO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	MnO, CO_2	Fe_2O_3	HO	Summe
33,78	26,18	17,71	2,23	16,79	2,87	99,56

Bergemann legt diesem Mineral den Namen Konit bei, mit welchem früher ein aschgrauer (κόνις, Asche) dichter Bitterspath bezeichnet worden war.

Manganspath.

E. Hildenbrand (2) fand bei der Analyse des Himbeerspaths von Oberneisen in Nassau (3) :

38,94 CO_2; 55,32 MnO; 2,90 CaO; 2,07 MgO; 0,61 FeO (Summe = 99,84)
oder 89,55 MnO, CO_2; 5,18 CaO, CO_2; 4,28 MgO, CO_2; 0,99 FeO, CO_2.

Hydromagnesit.

P. Meyer (4) untersuchte den Hydromagnesit, welcher bei Sasbach am Kaiserstuhl im Breisgau Hohlräume erfüllend vorkam. Das Mineral bildet nierenförmige aufgeplatzte erdige Massen, welche theils kreideweich sind, theils so hart, daſs sie mit dem Fingernagel geritzt einen glänzenden Strich zeigen. Es ergab, im Mittel mehrerer Analysen und nach Abrechnung beigemengter Gangart :

2,47 CaO; 47,69 MgO; 45,27 CO_2; 4,57 HO,

entsprechend der Formel 4 (MgO, CO_2) + MgO, HO.

Borate. Boracit.

Den Boracit, welchen Brewster schon früher als optisch-einaxig mit einer hexaëdrischen Axe als Hauptaxe

(1) J. pr. Chem. LXXIX, 410; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 769; Rép. chim. pure II, 325. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXV, 348; im Ausz. Rép. chim. pure III, 90. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1853, 848; f. 1856, 883. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXV, 129; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 863; J. pr. Chem. LXXXII, 251.

erkannt hatte, betrachtet Breithaupt (1) auch auf Grund von Winkelmessungen als hexagonal krystallisirend.

Rhodizit.

Kokscharow (2) gab eine Monographie des bis jetzt nur an wenigen Orten im Ural gefundenen Rhodizits.

Chloride. Steinsalz.

Nach Fehling's Mittheilung (3) enthält Steinsalz aus dem Schachte bei Friedrichshall in Württemberg :

a reines, ganz klares Steinsalz, wie es sich häufig findet, mit eingeschlossener Flüssigkeit und Gasblasen (Analyse von Kinzelbach); *b* Steinsalz, wie es gewöhnlich vorkommt (Holz); *c* Steinsalz, in Krusten und Nestern vorkommend (Kielmayer); *d* unreines Steinsalz, wie es in einem Nest vorkommt (Elwert) :

a :	100,00 NaCl;	Spur v. CaO, SO_3;	
b :	99,15 „ ;	0,29 „ ;	0,56 Unlösl. (Thon)
c :	99,60 „ ;	0,14 „ ;	0,26 „
d :	91,3 „ ;	1,2 „ ;	7,5 „

Mendipit? Matlockit?

R. Cappa (4) hat Mittheilungen gemacht über zwei in ihren äufseren Eigenschaften dem Cotunnit nahestehende, bei der Eruption des Vesuvs 1858 gebildete Sublimationsproducte, gelbliche matte Mineralien, welche mit kleinen Mengen anderer Substanzen (namentlich mit Chlorkupfer) gemengte Bleioxychloride zu sein scheinen; für das Eine namentlich hält Cappa es für wahrscheinlicher, dafs es PbCl, PbO (Matlockit) (5), als dafs es PbCl, 2 PbO (Mendipit) sei.

Pseudomorphosen.

Von einer umfassenden Untersuchung Delesse's (6) über die Pseudomorphosen können wir hier nur Inhalt und Richtung kurz andeuten. Delesse hebt zuerst hervor, dafs häufig Einschlüsse von Mineralien in Mineralien mit Unrecht als Umwandlungsproducte der umhüllenden Substanz betrachtet wurden; er giebt eine Uebersicht über die

(1) In der S. 11 angef. Abhandl. — (2) Materialien zur Mineral. Rufslands III, 231. — (3) Württemberg. naturwissensch. Jahreshefte, XVI. Jahrg., 292; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XV, 492. — (4) Compt. rend. L, 955; J. pr. Chem. LXXX, 381; Chem. Centr. 1860, 608; Phil. Mag. [4] XX, 87. — (5) Jahresber. f. 1851, 821. — (6) Ann. min. [5] XVI, 317; im Ausz. Compt. rend. L, 944; Instit. 1860, 205; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVI, 136; Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. XII, 277.

Pseudomorphosen.

bezüglich der wichtigsten solcher Fälle, namentlich der Einschlüsse in deutlich krystallisirten Mineralien, ihm bekannt gewordenen Beobachtungen. Er wendet sich dann zu der Betrachtung und Definirung des eigentlichen Pseudomorphismus; er unterscheidet Veränderungs- und Verdrängungs-Pseudomorphosen und bespricht, welche Abtheilungen sonst noch auf dem Gebiete der Pseudomorphosen-Lehre aufgestellt wurden. Er erörtert die Schwierigkeiten, welche die Unterscheidung von Mineralien mit Einschlüssen von solchen, die in Umbildung zu Pseudomorphosen begriffen sind, bieten kann. Er geht auf eine Untersuchung der verschiedenen Arten ein, wie ein Mineral ein anderes umschliefsen kann (ohne Orientirung beider Mineralien, oder mit Orientirung, und zwar mit centraler oder auch mit axialer); er bespricht das Wechselnde in dem Mengenverhältnifs des umschliefsenden Minerals zu dem umschlossenen. Er legt dar, wie Einschlüsse in Mineralien bei gleichzeitigem Krystallisiren der umschliefsenden und der umschlossenen Substanz entstehen können und Derartiges namentlich bei nahe übereinstimmender Zusammensetzung beider Substanzen möglich und bei dem Statthaben von Orientirung der Krystalle beider Substanzen wahrscheinlich ist; ferner, wie ein Mineral bei dem Krystallisiren ein schon vorher dagewesenes umschliefsen kann, und wie auch selbst in einem krystallisirten Mineral, z. B. in Folge von Infiltration in dasselbe, Einschlüsse als spätere Bildung entstehen können. Er bespricht nun, dafs das umschliefsende oder das umschlossene Mineral keineswegs ein pseudomorphes zu sein braucht, und dafs namentlich isomorphe Mineralien sich orientirt, ohne dafs Pseudomorphismus anzunehmen ist, umschliefsen können. Er giebt eine Zusammenstellung der von ihm als Fälle wahrer Umwandlung betrachteten Pseudomorphosen. Auf diese Zusammenstellung gestützt erörtert er die Umwandlung Einer Varietät eines Minerals zu einer anderen Varietät desselben Minerals, die Fälle gegenseitiger Umwandlungen, ferner was sich

Pseudomorphosen.

über die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung des ursprünglichen und der des umgewandelten Minerals für ganze Mineral-Familien sagen läfst, die gröfsere Häufigkeit der Veränderungs-Pseudomorphosen im Vergleich zu den Verdrängungs-Pseudomorphosen, und wie dasselbe Mineral bald ursprüngliches und dann der Umwandlung unterlegenes und bald wiederum Product solcher Umwandlung ist. Bezüglich der von ihm für einzelne Mineralien wie für Mineral-Familien gegebenen statistischen Uebersichten müssen wir, wie bezüglich der Ausführung der im Vorstehenden nur angedeuteten Grundzüge der Untersuchung überhaupt, auf die Abhandlung verweisen; eben so auch bezüglich Dessen, was Delesse über die Lagerungsstätten pseudomorpher Mineralien sagt und über die künstliche Hervorbringung von Pseudomorphosen zusammenstellt.

Breithaupt (1) machte Mittheilung über Pseudomorphosen von Anhydrit (Bleiglanz mit Eindrücken, die von Anhydrit herzurühren scheinen, von Andreasberg und Freiberg, Quarz mit solchen Eindrücken von Ehrenfriedersdorf). K. G. Zimmermann (2) beschrieb verschiedene Pseudomorphosen : von Feldspath nach Bergkrystall (von Krageröe), von Titaneisen nach Orthoklas (ebendaher), von Chalcedon nach Mesolith (von den Faröern), und von Brauneisenstein nach Magneteisen (von Dannemora). Nöggerath (3) beschrieb eine riesige Pseudomorphose von Eisenglanz nach Kalkspath (von Sundwig bei Iserlohn), G. vom Rath (4) eine Pseudomorphose von Feldspath nach Arragonit (von Herrengrund in Ungarn). Tamnau (5)

(1) Aus d. berg- u. hüttenmänn. Zeitung 1860, Nr. 1, 9 in Jahrb. Min. 1860, 229; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XV, 193. — (2) Jahrb. Min. 1860, 325; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVI, 377. — (3) Aus d. Verhandl. d. niederrhein. Gesellsch. f. Naturk. zu Bonn v. 4. Juli 1860 in Jahrb. Min. 1860, 572. — (4) Aus d. Verhandl. d. niederrhein. Gesellsch. f. Naturk. zu Bonn v. 4. Juli 1860 in Jahrb. Min. 1860, 573; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVI, 95. — (5) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. XII, 179.

besprach Pseudomorphosen von Quarz nach Schwerspath (von Freiberg und Schneeberg in Sachsen, von Kremnitz in Ungarn, von Griedel bei Butzbach in Hessen).

A. E. Reufs (1) beschrieb Pseudomorphosen von Nakrit (Pholerit) nach Karpholith und von einer kaolinartigen Masse nach Topas (beide von Schlaggenwald in Böhmen); ferner (2) Pseudomorphosen von Kalkspath nach Schwerspath (vom Mariengang in Böhmen).

Ueber Pseudomorphosen von Silber nach Sprödglaserz vgl. S. 743, über umgewandelten Olivin S. 757, über zersetzten Augit S. 758, über Pseudomorphosen von Oligoklas nach Leucit S. 760, über veränderten Laumontit S. 771, über Pseudomorphosen von Serpentin nach Glimmer S. 774.

Organoïde. Honigstein.

Kokscharow (3) fand im Mittel einer gröfseren Zahl von Messungen an Honigstein-Krystallen von Artern in Thüringen die Neigung P : P in den Seitenkanten = 92°48′. Im Mittel aus seinen Messungsresultaten und denen früherer Forscher nimmt er für P die Hauptaxe = 0,745445, den Seitenkantenwinkel = 93°1′, den Endkantenwinkel = 118°16′. Er beschreibt das Vorkommen des Honigsteins in Rufsland, im District Nertschinsk (4) und im Gouvernement Tula. — Ueber letzteres Vorkommen, in der Kohlengrube von Malovka im Gouvernement Tula, hat auch Iljenkof (5) Mittheilung gemacht; Letzterer bestimmte für den Honigstein von diesem Fundort das spec. Gew. = 1,597 und fand darin 21,18 pC. C, 14,20 Al_2O_3, 44,16 HO.

Erdharz.

Ueber die Erdharze von Redwitz (Fichtelit), Uznach (Scheererit) und Holtegaard (Phylloretin) vgl. S. 476.

(1) Aus Lotos 1860, März, X, 41 in Jahrb. Min. 1861, 78. — (2) Aus Lotos 1860, Juli, X, 134 in Jahrb. Min. 1861, 190. — (3) Materialien zur Mineral. Rufslands III, 217. — (4) Jahresber. f. 1858, 746. — (5) Bull. de la soc. imp. des naturalistes de Moscou, 1859, Nr. II, 547; auch in Kokscharow's vorerwähnter Abhandl.; im Ausz. Jahrb. Min. 1861, 84.

Erdharz.

A. Bertolio (1) untersuchte eine Probe einer vor etwa 11 Jahren von Rio Janeiro nach Mailand geschickten, als Ozokerit bezeichneten Substanz. Dieselbe war strohgelb, glänzend, fettig anzufühlen, talk-hart, von muscheligem Bruch, 0,98 spec. Gew., bei 85° schmelzend und bei 78° erstarrend, bei 245° unter Bräunung und Ausstofsung eines Fettgeruches ins Kochen kommend; sie war in heifsem Alkohol löslich und schied sich bei dem Erkalten desselben als ein aus Blättchen bestehendes weifses Pulver ab; sie ergab bei mehreren Analysen 69,5 bis 70,2 pC. C, 12,2 bis 12,4 H. Die Substanz wird dem Monomargarin und Monostearin verglichen; auf Verseifbarkeit wurde sie, wie es scheint, nicht untersucht. Ihr Ursprung ist unbekannt.

Erdöl.

Ueber das Steinöl von Sehnde bei Hannover vgl. S. 468 ff., über das galizische S. 475 u. 711.

(1) Aus d. Atti Soc. Ital. scienz. nat. 1860, II, 140 in Jahrb. Min. 1861, 183.

Chemische Geologie.

Allgemeines. Gesteinsbildung.

Wir haben im vorhergehenden Jahresber. S. 148 H. Rose's Untersuchungen über die verschiedenen Zustände der Kieselsäure und S. 825 die hauptsächlich auf diese Untersuchungen gestützte Vertheidigung der Ansicht, dafs der Quarz des Granits und somit auch der ganze Granit nicht auf feurig-flüssigem Wege gebildet sein könne, besprochen. Ch. Sainte-Claire Deville (1) hat den Beweisen, welche Rose für diese Ansicht aufstellte, Bemerkungen entgegengesetzt. Er erinnert daran, dafs Feldspath und Glimmer unzweifelhaft primäre Ausscheidungen in Eruptiv-Gesteinen sein können und dies auch für den Quarz noch nicht als unmöglich betrachtet werden dürfe, wenn auch bis jetzt krystallisirte Kieselsäure künstlich nur auf nassem Wege erhalten wurde; ferner daran, dafs gewisse Schwierigkeiten bezüglich der Auffassung des Granits als eines auf feurig-flüssigem Wege gebildeten Gesteins sich beseitigen lassen durch die Annahmen, der Quarz sei erst weit unter seinem Schmelzpunkt krystallisirt (2), und aus einer Masse, welche freie Kieselsäure enthalte, können

(1) Ann. ch. phys. [3] LIX, 74; Phil. Mag. [4] XX, 175. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1264 ff.

basische Silicate krystallisiren, eben so wie wasserarme Hydrate aus wässeriger Lösung. Namentlich beruft sich Deville noch auf die unverkennbare Analogie, welche Granit-Gesteine mit Eruptiv-Gesteinen unzweifelhaften Ursprungs bieten, um den ersteren Gesteinen den feurigflüssigen Ursprung zu wahren. Uebrigens stellt Deville eine Mitwirkung des Wassers bei der Granitbildung keineswegs in Abrede, erkennt im Gegentheil die Anwesenheit von Wasser in feurig-flüssiger Gesteinsmasse mit E. de Beaumont, welcher bereits einen Wassergehalt der Lava der Sauerstoffabsorption in geschmolzenem Silber verglichen hatte, und Anderen ausdrücklich an.

Metamorphismus.

Von Daubrée's inhalt- und umfangreicher Abhandlung : Studien und synthetische Versuche über den Metamorphismus und die Bildung krystallinischer Gesteine (1), können wir, bei den diesem Berichte gesteckten Grenzen, wenig mehr als eine Inhaltsanzeige geben. Die Abhandlung zerfällt in drei große Abschnitte, deren erster das Geschichtliche des Gegenstandes darlegt, der zweite die als festgestellt zu betrachtenden Thatsachen erörtert, und der dritte die diesen Thatsachen genügenden theoretischen Erklärungen zu geben bestimmt ist. — In dem ersten Abschnitt legt Daubrée in sehr eingehender Weise dar, welche geologischen Ansichten früher aufgestellt wurden und durch welche Beobachtungen und Betrachtungen die Lehre vom Metamorphismus in die Wissenschaft eingeführt, erweitert und berichtigt wurde, und welche synthetischen Versuche angestellt wurden, die in die Lehre vom Metamorphismus Licht zu bringen geeignet waren. — In dem zweiten Abschnitt erörtert Daubrée die auf den Metamorphismus bezüglichen Thatsachen; er bespricht namentlich den Juxtapositions-(Contact-)Metamorphismus, den

(1) Mémoires présentés par divers savants à l'Académie des sciences, T. XVII ; Ann. min. [5] XVI, 155-219 u. 393-476 ; im Ausz. Jahrb. Min. 1860, 727, 817 ; Anzeige N. Arch. ph. nat. IX, 360.

Metamorphismus. Regional-Metamorphismus (speciell den der Schiefer-Gesteine sedimentärer Entstehung) und den Structur-Metamorphismus; er giebt Betrachtungen über die Lagerung, das Zusammenvorkommen und den Ursprung des Dolomits, des Gypses, des Steinsalzes, des Schwefels und der bituminösen Ablagerungen, so wie über die Beziehungen, die sich bezüglich des Auftretens von Erz-Lagerstätten, des Metamorphismus und des Vorkommens von Mineralwassern erkennen lassen. — In dem dritten Abschnitt entwickelt Daubrée seine Ansichten über den Metamorphismus, unter Zuhülfenahme der von ihm selbst gemachten Beobachtungen und Versuche. Er zeigt zunächst, dafs die innere Erdwärme für sich allein nicht zur Erklärung der hier in Betracht kommenden Erscheinungen genügt, wenn sie auch ohne Zweifel bei ihnen mitgewirkt hat, und dafs eben so wenig die Annahme der Mitwirkung vulkanischer Dämpfe und Gase ausreicht. Von sehr allgemeiner Mitwirkung bei den Metamorphismus-Phänomenen scheint hingegen das Wasser gewesen zu sein, und Vieles läfst sich durch die Annahme, Wasser habe, namentlich unter erhöhtem Druck, auf Gesteine gewirkt, in befriedigender Weise erklären. Daubrée beschreibt nochmals seine, von uns schon früher (1) besprochenen, Versuche über die Einwirkung des Wassers bei höherer Temperatur auf Glas, wo sich u. a. ein zeolithartiges Silicat, Quarz und ein lösliches Silicat bilden, und auf Obsidian, wo ein feldspathartiges Mineral entsteht, ferner seine Versuche über die Umwandlung von Kaolin in Feldspath, von Holz in Anthracit; er erinnert an seine, gleichfalls in diesen Berichten bereits (2) besprochenen, Beobachtungen über den

(1) Jahresber. f. 1857, 164, 492, 704; vgl. f. 1858, 754. — (2) Jahresber. f. 1857, 165; f. 1858, 709, 754 f. Wie Daubrée später (aus Bull. géol. [2] XVIII, 108 in Jahrb. Min. 1861, 326) mitgetheilt hat, ist auch bei Luxeuil (Dep. d. Haute-Saône) alter römischer Mörtel unter dem Einflufs des ihn stets durchsickernden Mineralwassers (dessen Tem-

Metamorphismus, welchen zu Plombières alter römischer Mörtel bei lange dauernder Einwirkung des heifsen Mineralwassers erlitten hat; er legt dar, welche Schlufsfolgerungen bezüglich des Metamorphismus sich aus diesen Versuchen und Beobachtungen ziehen lassen. Er zeigt, welche Vortheile für die Erklärung der Bildung der Silicat-Gesteine die Annahme einer Mitwirkung des Wassers vor der Annahme, nur höhere Temperatur sei das Wirkende gewesen, bietet; er hebt die mineralogische Aehnlichkeit zwischen den Eruptiv-Gesteinen und den metamorphischen Gesteinen hervor, und dafs man daraus nicht auf eine Bildung auch der letzteren auf ausschliefslich feurigem Wege, sondern im Gegentheil eine Bildung auch der ersteren unter Mitwirkung des Wassers zu folgern habe. Er erörtert noch die Beziehungen des Structur-Metamorphismus zu dem gewöhnlichen Metamorphismus. Er stellt die Phänomene zusammen, deren Heerd in der Tiefe ist. Ueberall findet er Anzeigen, dafs ein und dasselbe Agens, oft über weite Strecken hin, wirksam war : das Wasser in verschiedenen Hitzegraden, neben welchem, in secundärer Weise, die es begleitenden Emanationen ihre Wirksamkeit ausüben konnten. — Anhangsweise theilt Daubrée noch Betrachtungen mit über die Bildung der Schiefer-Gesteine aus älterer als der Silur-Zeit. Er erörtert die Gründe, welche die ältesten Gesteine als metamorphische betrachten liefsen. Er hebt hervor, dafs zu einer früheren Zeit, wo alles Wasser noch dampfförmig in der Atmosphäre enthalten war und auf die Erde einen unvergleichlich viel höheren Druck, als der jetzt von der Atmosphäre ausgeübte ist, ausübte, sich nur Silicate auf trockenem Weg, ohne Mitwirkung flüssigen Wassers bilden konnten; dafs aber dann, als, immer noch

Metamorphismus.

peratur nur 46°, um 27° niedriger als die des Wassers zu Plombières) metamorphosirt und in allen Poren mit weifsen derben oder zuweilen fein krystallisirten Mineralien ausgekleidet worden (bestimmt erkennbar waren Chabasit-Kryställchen).

Metamorphismus. unter sehr hohem Druck und bei hoher Temperatur, flüssiges Wasser auf der Erde existirte, dieses auf jene erstgebildeten Silicate einwirken und sie, wie Glas zu krystallisirten Silicaten, umwandeln mufste, wobei die im Wasser gelöst oder suspendirt bleibenden Umwandlungsproducte sich mit der Zeit und bei vorschreitender Abkühlung des Wassers absetzen mufsten. Daubrée hält es für nicht unwahrscheinlich, dafs dieser Umwandlung erst auf trockenem Wege gebildeter Silicate zu krystallisirten Silicatgesteinen die Bildung des Granits und des Gneuses entspreche.

Eine Abhandlung von T. S. Hunt (1) : über einige Punkte der chemischen Geologie, bespricht zunächst die Umwandlung sedimentärer Schichten zu krystallinischen Gesteinen; wir haben schon früher (2) angeführt, dafs auch Hunt in dem durch Wasser zugeführten kiesels. Alkali das hauptsächliche Agens bei solchen Umwandlungen sieht. Hunt erörtert weiter, dafs ein feurig-wässeriger Ursprung, wie er dem Granit von mehreren Geologen zugeschrieben wird, auch anderen Injections-Gesteinen beizulegen sei, und bezüglich der letzteren die Unterscheidung zweier Endglieder, eines an Kieselsäure reicheren (trachytischen) und eines an Kieselsäure ärmeren (pyroxenischen) Gesteins. Wir können bezüglich der mehr allgemein gehaltenen Betrachtungen Hunt's, auch über die in früheren Zeiten stattgefundenen Umwandlungen der Erdkruste, die Einwirkung der mit unorganischen Substanzen beladenen Wasser, den Antheil des Meerwassers an Gesteinsbildung und die vermuthliche Aenderung in der Zusammensetzung desselben im Laufe der Zeit u. a., nur auf die Abhandlung selbst verweisen.

Ch. Sainte-Claire Deville und Grandeau betrachten die Glimmer- oder Chloritschiefer, welche die

(1) Aus d. Quarterly Journ. of the Geolog. Soc. 1859, XV, 488 in N. Arch. ph. nat. VII, 348. — (2) Jahresber. f. 1858, 754.

Berge an dem See und dem Hospiz des St. Bernhards bilden und in denen sich quarzige und feldspathige Aussonderungen finden, als metamorphische Gesteine. Grandeau (1) fand für eine solche feldspathige, unvollkommen Spaltungsrichtungen zeigende Masse die Zusammensetzung:

SiO_2	Al_2O_3	MgO	NaO	TiO_2	Summe
73,58	14,74	6,45	4,52	Spur	99,29.

Färbung der Gesteine.

Fournet (2) hat Mittheilungen über die Färbung der Gesteine zu machen begonnen. Eine bituminöse Substanz ist nach ihm das Färbende in dem Feuerstein, gewissen Chalcedonen und Opalen. Am Berg Oum-Theboul bei La Calle in Algerien kommt zwischen dem oberen Sandstein und dem unteren Kalkstein ein mächtiges Lager von grauem Thon vor, welcher bei dem Brennen hell-kaffeebraun wird; die als *Caméléon organico-minéral* bezeichnete färbende Substanz dieses Thons ist nach Fournet löslich in Säuren, in Wasser, Alkohol und Aether, verhält sich gegen die Säuren als Base und als Säure gegen die Alkalien, mit welchen sie wenig lösliche Verbindungen bildet; sie nimmt bei Einwirkung verschiedener Reagentien mannichfaltige Färbungen an, welche zum Theil davon abhängen wie die Substanz von dem Gestein isolirt worden war; zwei Färbungen, bräunlich-orange und grüne, seien namentlich beständig.

Stickstoffgehalt in Gesteinen.

An die schon S. 99 besprochenen Untersuchungen von Delesse über den Stickstoffgehalt in Gesteinen ist hier nochmals zu erinnern (3).

---

(1) Bull. géol. [2] XVII, 134. — (2) Compt. rend. L, 1175; LI, 39, 79, 112; im Ausz. Rép. chim. pure II, 327. — (3) Die ausführlichere Abhandl. ist auch besonders veröffentlicht worden : De l'azote et des matières organiques dans l'écorce terrestre, par M. Delesse; Paris 1861.

Gestein-analysen. Lava vom Vesuv.

Rammelsberg (1) hat eine Abhandlung über die mineralogische Zusammensetzung der Vesuv-Lava veröffentlicht, worin er einerseits unsere Kenntnisse dieser Lava durch den Nachweis, daſs Nephelin in derselben vorkommt, erweitert, andererseits die Gültigkeit von Schluſsfolgerungen, welche man aus den chemischen Analysen von Lava bezüglich der mineralogischen Zusammensetzung der letzteren ziehen zu können glaubte, auf das rechte Maſs zurückführt. — Eingehend auf die Frage, welcher Natur die den Leucit und Augit umschlieſsende Masse der Vesuv-Lava sei, erörtert er, daſs schon der immer erhebliche Natrongehalt der Lava darauf hinweist, daſs in ihr auſser Leucit und Augit mindestens noch Ein anderes, Natron in gröſserer Menge enthaltendes Mineral in erheblicher Menge vorhanden sein muſs; ferner die Unrichtigkeit und Unsicherheit früher gemachter Versuche (2), aus der chemischen Analyse der ganzen Lava und der für einzelne Mineralien angenommenen Zusammensetzung auf den Gehalt der Lava an diesen Mineralien zu schlieſsen. Als einen bisher unbekannt gebliebenen wesentlichen Gemengtheil der Vesuv-Laven erkannte Rammelsberg den Nephelin. Als ganze Stücke der glasigen schwarzen Masse der 1858 ergossenen Lava in Salzsäure, die mit dem zweifachen Volum Wasser verdünnt war, eingehängt wurden, trat bald, und allmälig tiefer eindringend, Entfärbung der Masse ein, und nach einigen Wochen lieſsen sich aus der halb zersetzten Lava, nach dem Zerreiben

(1) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. XI, 493. — (2) Eine Kritik der Berechnung der mineralogischen Zusammensetzung der Vesuv-Lava von 1631, welche Wedding nach seinen Analysen dieser Lava versuchte (Jahresber. f. 1859, 828), gab Kenngott (Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XV, 102), und zugleich selbst einen Versuch einer solchen Berechnung; er vermuthet hier Nephelin als einen Bestandtheil der Lava; er kommt zu dem Resultat, daſs es nicht möglich sei, alle Gemengtheile der Lava und ihre relativen Mengen durch Berechnung der Analysen zu finden.

Lava vom Vesuv.

der weifsen lockeren, grofsentheils aus Kieselsäure bestehenden Masse, schwarze scharf ausgebildete Augitkrystalle auslesen (1); als der noch unangegriffene Kern der Lavastücke der Einwirkung der Säure von Neuem längere Zeit ausgesetzt wurde, bis fast Alles theils gelöst, theils in eine weifse lockere Masse verwandelt war, diese abgesondert und nach dem Abwaschen wiederholt mit wässerigem kohlens. Natron ausgekocht wurde, löste sich ein grofser Theil (abgeschiedene Kieselsäure) und es blieb ein Rückstand, welcher wohl auch noch Leucit enthielt aber schon dem blofsen Auge weifse sechsseitige Tafeln zeigte, deren krystallographische Untersuchung sie als Nephelin auswies. — Bezüglich der theilweisen Zersetzbarkeit der Vesuv-Lava durch Säuren legt Rammelsberg dar, dafs die relativen Mengen des zersetzbaren und des unzersetzbaren Antheils sich mit der Concentration der Säure, der Temperatur und der Dauer des Versuches ändern. Er stellt seine eigenen Analysen neuerer Vesuv-Laven zusammen, nämlich mit der schon früher (2) mitgetheilten der grauen porösen Lava von 1811 (*I*) die neuerdings ausgeführte der grauen porösen, Leucitkörner enthaltenden Lava (*II*) von dem Strom, welcher im Mai 1855 nach S. Giorgio a Cremano herunterflofs, und die der schwarzen höchst-porösen Lava (*III*) von den kleinen Strömen des Ausbruchs von 1855, welche ihren Ursprung am Fufse des Aschenkegels nehmend in den Fosso grande flossen. Für *I* und *II* wurde analysirt *1* ein Bruchstück der ganzen Lava, *2* die Lava nach dem Absondern eines Theils des darin enthaltenen Leucits; *A* ist der durch

(1) Rammelsberg hält auch für diese Augitkrystalle für wahrscheinlich, was vom Leucit schon längst behauptet wird : dafs diese krystallisirten Körper nur im Inneren des Vulkans geschmolzen waren; in der flüssigen Lava bei Abnahme der Temperatur derselben sich krystallisirt abschieden, und mit ihr an die Oberfläche geführt wurden. — (2) Jahresber. f. 1856, 903.

Lava vom Vesuv.

Salzsäure zersetzte, *B* der bei der Behandlung mit Säure unzersetzt gebliebene Theil der Lava.

	I				*II*				*III*		
	1		*2*		*1*		*2*		*a*†)	*b*††)	
	A	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*	*A*	*A*	*B*
TiO_2	—	—	—	—	—	—	—	—	0,05	—	0,45
SiO_2	37,04	9,44	24,38	24,96	38,07	12,25	32,52	17,05	32,68	42,39	5,07
Al_2O_3	18,50	4,16	12,13	5,65	11,87	3,62	9,85	3,52	16,65	18,02	1,27
Fe_2O_3	4,68	—	6,19	—	3,59	—	3,52	—	2,07	3,70	—
FeO	3,18	1,82	4,21	1,96	6,14	1,45	5,47	3,06	6,34	5,76	0,54
CaO	3,26	2,49	3,35	4,52	4,78	2,29	1,76	8,60	6,91	7,19	0,88
MgO	0,06	1,42	0,02	1,25	2,36	1,35	1,16	4,69	3,53	3,49	0,25
KO	8,04	0,90	6,74	0,91	6,32	2,61	5,00	0,77	6,81	7,71	0,11
NaO	1,94		1,35	0,33	2,07	0,23	3,03		2,44	2,64	
CuO	0,56	—	0,40	—	—	—	—	—	—	—	—
X*)	0,19	—	0,10	—	—	—	—	—	—	—	—
	77,45	20,23	58,87	39,58	75,20	23,80	62,31	37,69	77,48	90,90	8,57

*) Glühverlust. — †) Bei Behandlung mit einer Mischung aus 1 Th. concentrirter Salzsäure und 2 Th. Wasser zersetzter Antheil. — ††) Bei Anwendung concentrirter Salzsäure erhaltene Resultate.

Die Zusammensetzung der Lava als Ganzes ergiebt sich hieraus :

	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	CuO	Cl	X **)	Summe
f. I :	—	46,48	22,66	4,68	5,00	5,75	1,48	8,94	1,94	0,56	—	0,19	97,68
„ II :	—	50,32	15,49	3,59	7,59	7,07	3,71	8,93	2,80	—	—	—	99,00
„ III *)	0,45	47,46	19,29	3,70	6,30	8,07	3,74	7,79	2,67	—	0,24	—	99,71
„ III †)	—	44,88	21,29	††)	9,84	8,92	5,21	8,36	2,07	—	—	—	100,57

*) Nach der oben detaillirten Analyse. – †) Nach einer besonderen Analyse. – **) Glühverlust. – ††) Nicht bestimmt.

Die Analysen lassen sich nicht der Annahme gemäfs berechnen, dafs Leucit, Nephelin, Augit und Magneteisen die die Lava constituirenden Mineralien seien; auch nicht wenn man annimmt, der durch Säuren leicht angreifbare Theil enthalte Augit, etwa in fein zertheiltem oder in amorphem Zustand, oder in der Lava sei auch Olivin und Mejonit enthalten. Rammelsberg spricht geradezu aus, dafs die Rechnung, selbst nach der Entdeckung des Nephelins als eines wesentlichen Gemengtheils der Lava, zu keinem positiven Resultat führt. — Er theilt noch die Zusammensetzung einer porösen, sehr lockeren, gelblichweifsen Lava mit, 1858 am Kraterrande des Aschenkegels

inmitten der freien Chlorwasserstoff enthaltenden Dampfsäulen gesammelt; dieselbe ergab :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO u. NaO	Summe
85,15	7,33	1,42	2,42	1,30	3,04	100,66.

Lava vom Vulture.

Rammelsberg (1) untersuchte ferner die als Hauynophyr bezeichnete Lava von Melfi am Vulture. Die Masse dieser Lava ist bald schwarz, bald braun, der darin liegende Hauyn sehr verschieden gefärbt, der Augit braune sehr dünne Nadeln bildend. Der Analyse unterworfen wurde eine graue fein-poröse Abänderung, welche in einer lichten Masse deutlich erkennbar nur Hauyn (vgl. S. 776) enthält. Diese Lava wird durch Säuren stark angegriffen; bei dem Digeriren der gepulverten Lava mit dem gleichen Gewicht Salzsäure blieben 26,2, mit dem gleichen Gewicht einer Mischung aus 2 Th. Salzsäure auf 1 Th. Wasser unter gleichen Umständen 30,2 pC. der Lava unzersetzt, und zwar ergab sich für den letzteren Fall *A* für den zersetzten, *B* für den unzersetzt gebliebenen Theil, *C* für die Lava als Ganzes *a* aus diesen Specialbestimmungen, *b* nach Controlbestimmungen :

	Cl	SO_3	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	NaO	KO	X*)	Summe
A :	0,52	2,44	28,17	16,92	3,35	—	3,53	1,63	7,12	4,58	2,31	70,57
B :	—	—	14,29	1,57	—	6,31	5,17	2,01	—	—	—	29,35
C *a* :	0,52	2,44	42,46	18,49	3,35	6,31	8,70	3,64	7,12	4,58	2,31	99,92
C *b* :						10,52†)	10,63	2,73	6,00	5,31		

*) Glühverlust. — †) Eisenoxyd.

Nach dem Schwefelsäuregehalt beträgt die Menge des Hauyns in dieser Lava 22 pC. — *B* scheint im Wesentlichen ein eisenreicher Augit zu sein.

Aschen ostindischer Vulkane.

Analysen von Aschen, welche von thätigen Vulkanen in Niederländisch-Indien ausgeworfen wurden, ergaben (2) :

(1) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. XII, 273. — (2) Aus d. Natuurk. Tijdschrift v. Nederl. Indie XX, 248 in Rép. chim. appliquée II, 262. Die Analyse *I* war schon im Jahresber. f. 1853, 905 mitgetheilt. Vgl. auch Schweizer's Analyse einer Asche vom Ausbruch des Gunung Guntur am 25. November 1843 (1844 ?) im Jahresber. f. 1855, 1002.

Aschen ostindischer Vulkane.

Analysen von P. F. Maier : Asche vom Gunung Guntur auf Java, gefallen *I* am 4. Januar 1843, *II* am 25. November 1844. Analysen von Rost van Tonningen : *III* Asche vom Merapi, gefallen am 6. September 1846; *IV* Asche vom Vulkan auf Ternate, gefallen am 30. April 1850; *V* Asche vom Tabukan (Tangi-Inseln), gefallen am 30. März 1856; *VI* Asche vom Lamongau (auf Probolingo), gefallen am 28. Februar 1859; *VII* Asche vom Arosbaja (Insel Madura), gefallen am 28. Februar 1859 :

	I	*II*	*III*	*IV*	*V*	*VI*	*VII*
SiO_3	34,23	51,77	43,13	31,66	50,40	44,87	49,35
Al_2O_3	37,50	25,77	32,90	46,48	27,49	15,58	17,63
Fe_2O_3	18,18	13,66	10,74	14,68	12,95	29,94	22,60
CaO	6,72	7,43	7,39	4,77	5,35	8,40	7,80
MgO	0,68	0,94	2,28	0,53	0,87	0,66	0,38
X*)	1,74	0,30	1,42	1,60	3,21	0,18	0,66
HO	0,26	0,32	1,29	0,99	1,59	0,15	0,33

*) In Wasser Lösliches : schwefels. Natron, Chlornatrium u. a.

Die Aschen enthalten weder phosphors. noch Kali-Salze. Ihr spec. Gew. wechselt zwischen 1,572 und 2,801.

Grünsteine Mährens.

G. Tschermak (1) hat über secundäre Mineralbildungen in dem Grünstein-Gebirge bei Neutitschein in Mähren Mittheilungen gemacht. Er beschreibt die in dem Diorit, dem Diabas und dem Kalk-Diabas jener Gegend beobachteten secundären Mineralien. Das als Diabas bezeichnete Gestein vom Gümbelberge — welches von mittlerem Korn und von schwärzlichgrüner Farbe ist, ungemeine Zähigkeit besitzt, unter den zusammensetzenden Mineralien dunkelgrünen Feldspath (nach Tschermak Anorthit) als vorherrschenden Gemengtheil, aufserdem Hornblende und Augit, in geringerer Menge feine hellgrüne Krystalle (wohl Epidot), Magneteisen u. a. zeigt — ergab das spec. Gew. 2,95 u. 2,96 und bei einer von Knaffl ausgeführten Analyse die Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CuO	CaO	MgO	KO	HO	CO_2	Summe
39,10	16,26	4,56	7,43	1,57	5,68	19,01	0,79	4,37	0,12	98,89.

In solchen Diabas eingeschlossen findet sich der S. 791 besprochene Kalkspath. Ueber den Kalk-Diabas vgl. daselbst.

(1) Wien. Acad. Ber. XL, 113 ; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVI, 494.

Phonolith des niederrheinischen Gebirges.

G. vom Rath (1) hat, im Verfolg seiner Untersuchungen von Gesteinen aus dem vulkanischen Gebiete des Niederrheins, den Phonolith des Berges Olbrück an der Vereinigung der beiden Quellbäche der Brohl und den Dolerit von der Löwenburg im Siebengebirg analysirt. Der Phonolith vom Olbrück ist meist in dünne Täfelchen zerklüftet. Der Structur nach ist er ein Porphyr, mit vorwiegender brauner Grundmasse, welche blaugraue rhombendodekaëdrische Krystalle (wahrscheinlich Nosean) einschliefst; seltener sind ausgeschiedene Krystalle von glasigem Feldspath; auch kleine schwarze Magneteisenkörner kommen vor. Die Grundmasse erscheint an frischen Stücken dicht, wo sie etwas verwittert ist körnig; schneeweifse Leucitkörner treten dann hervor; die übrige Masse zeigt bei der mikroscopischen Untersuchung sechseckige und prismatische (wohl als Nephelin) und quadratische (nicht genauer zu deutende) Formen. Das Gestein ergab das spec. Gew. 2,533 und die Zusammensetzung bei der Analyse *A* mit kohlens. Baryt, *B* mit kohlens. Natron :

	SiO_2	SO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A :	54,02	0,35	19,83	4,54	2,09	0,31	5,48	9,07	3,10	98,79
B :	58,28		24,62		1,88					

Vom Rath erörtert, dafs wahrscheinlich 3 At. Leucit und 1 At. Nephelin auf 1 At. Feldspath in diesem Gesteine enthalten seien.

Dolerit des Siebengebirges.

Der Dolerit von der Löwenburg (2) ist ein krystallinisch-körniges Gemenge, welches an frischen Bruchflächen Augit, Olivin, Magneteisen und Labrador (oder wahrscheinlicher Oligoklas) schon dem blofsen Auge unterscheiden läfst, wahrscheinlich auch Nephelin enthält. Das

(1) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. XII, 29; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVI, 365. Das auf den Dolerit von der Löwenburg Bezügliche auch in Jahrb. Min. 1861, 88, aus d. Verhandl. d. niederrhein. Gesellsch. f. Naturk. zu Bonn v. 2. August 1860. — (2) Vgl. G. Bischof u. Kjerulf's Analyse im Jahresber. f. 1852, 949.

Gestein (kleine Stücke gaben das spec. Gew. 2,895) ergab bei der Analyse *A* mit kohlens. Baryt, *B* mit Berücksichtigung des durch besondere Versuche bestimmten Gehaltes an Magneteisen und Berechnung des übrigen Eisens als Oxydul :

	Fe_3O_4	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A :		52,68	13,53	12,60		8,44	6,17	1,61	4,28	1,55	100,81
B :	1,46	52,63	13,53		9,98	8,44	6,17	1,61	4,28	1,55	99,65

Der Sauerstoffgehalt der Basen RO ist im Verhältniſs zu dem der Kieselsäure so klein, daſs bei der Annahme, der im Gestein enthaltene Feldspath sei Labrador, sich kein Gemenge der genannten Mineralien herausrechnen läſst, welches dazu paſste. Vom Rath betrachtet es deshalb als wahrscheinlich, daſs der Feldspath Oligoklas sei; dann könnte das Gestein etwa 50 pC. Oligoklas, 30 Augit, 10 Olivin und 10 Nephelin enthalten.

Trachydolerit u. Basalt des Vogelsberges.

Wie Tasche (1) mittheilt, ergab bei Engelbach's Analysen der Trachydolerit von Londorf im Vogelsberg (die Grundmasse der grauen Trachydolerite des Vogelsberges besteht aus einem körnigen feldspathig-zeolithischem Teig, in welchem Augit oder Hornblende und Magneteisen, in den körnigeren Abänderungen auch Olivin eingemengt sind) die Zusammensetzung *I*, der blaue Basalt (ein inniges Gemenge von Labrador, Augit und Magneteisen, worin gelber Olivin niemals fehlt und Hyalith, Chabasit und Phillipsit als accessorische Gemengtheile auftreten) von Schotten die Zusammensetzung *II* :

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO
I :	56,97	14,28	15,50	0,51	7,95	4,67	1,45	3,67
II :	46,38	12,87	15,85	—	12,87	8,12	1,56	3,24

Trachyt der Eifel.

F. Zirkel (2) hat über die trachytischen Gesteine der Eifel Mittheilungen gemacht, welchen wir hier Fol-

(1) Aus Dessen : Section Schotten der geolog. Special-Karte des Groſsherzogthums Hessen, Darmstadt 1859, in Jahrb. Min. 1861, 93. — (2) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. XI, 507; im Ausz. Jahrb. Min. 1861, 360.

gendes entnehmen. Trachyt von dem westlichen Theile des Selbergs ergab bei 24stündigem Digeriren mit Salzsäure bei etwa 70° 60,82 Zersetztes und 39,18 Unzersetztes. Die Grundmasse des Gesteins vom Freienhäuschen ergab die unter *A*, das Gestein vom Brinkenköpfchen die unter *B* angeführte Zusammensetzung :

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	NaO	KO	SO_3	Summe
A :	60,01	21,03	8,48	3,19	0,73	4,29	2,01	—	99,74
B :	51,86	19,03	14,62	7,09	4,02	3,14	Spur	Spur	99,76

Porphyre des Harzes.

A. Streng hat umfassende Untersuchungen über die Porphyre des Harzes veröffentlicht. Wir können, wie früher bezüglich seiner Untersuchungen über den Melaphyr des Harzes (1), hier nur die Resultate der Analysen und das zu ihrem Verständnifs Nothwendigste aufnehmen.

Eine erste Mittheilung Streng's (2) betrifft die rothen quarzführenden Porphyre. Die zu dieser Gruppe gehörenden Gesteine finden sich vorzugsweise am Südrande des Harzes, in den drei hier hervorragendsten Bergen, dem Auerberg (Josephshöhe), dem Ravenskopf und dem grofsen Knollen, und deren nächster Umgebung. An allen hierher gehörigen Porphyren tritt der Contrast zwischen einer beinahe ganz dichten harten Grundmasse und den eingelagerten Krystallen sehr deutlich hervor. Die Grundmasse ist meist hell- oder dunkelbraun, seltener bräunlich- oder perlgrau oder grünlichweifs. Ihre Härte ist zwischen 6 und 7 (bei verwitterten Porphyren geringer), das spec. Gew. etwa = 2,62; sie ist durchscheinend an dünnen Kanten, auf der Oberfläche meist matt, selten schwach-wachsglänzend; der Bruch ist meist uneben. Die Grundmasse erscheint völlig dicht, zeigt nur dem bewaffneten Auge krystallinische Beschaffenheit; sie schmilzt vor dem Löthrohre an dünnen Kanten schwer zu farblosem oder weifsem durchscheinendem Glas; bei dem Ritzen mit dem Messer erkennt man Stellen, die weicher, und solche, die härter sind, als der Stahl.

(1) Jahresber. f. 1858, 769 ff. — (2) Jahrb. Min. 1860, 129.

Porphyre des Harzes.

In der Grundmasse finden sich überall ausgeschieden Quarz und Orthoklas, seltener Oligoklas, schwarzer Glimmer, Pinit, Graphit, Schwefelkies. — Die Porphyre haben ein spec. Gew. = 2,56 bis 2,63, sind nicht magnetisch, der Verwitterung leicht zugänglich. — Bei den folgenden Analysen ist wie früher angegeben die direct gefundene Zusammensetzung und dann noch die Zusammensetzung nach Abzug von Kohlensäure und Wasser auf 100 berechnet; Streng hat wiederum diese Resultate theilweise auch nach Bunsen's Gesteinmischungsgesetz (1) berechnet und abgeleitet, wieviel (α) normal-pyroxenische Masse mit 1 Th. normal-trachytischer Masse gemischt die Zusammensetzung, namentlich den Kieselsäuregehalt, des Gesteins ergiebt.

Analysirt wurden : *A* sehr frisch aussehender Porphyr (Hornstein-Porphyr nach Hausmann) aus dem oberen Theile des Kuckhahn-Thales; braune dichte glanzlose, an dünnen Kanten durchscheinende, hornsteinähnliche Grundmasse von theils flachmuscheligem, theils auch splitterigem Bruch; die Masse erscheint völlig homogen; Härte = 7; beim Anhauchen ist nur schwacher Thongeruch bemerkbar und mit Säuren braust die Masse nicht; eingelagert sind sparsam vertheilte Feldspath-Kryställchen und Quarz-Körnchen. *B* Porphyr von der Spitze des Ravenskopfes; dasselbe Gestein wie *A*, nur ist es etwas verwittert und nicht mehr hornsteinartig aussehend; die hell-bräunliche bis hell-violette, beinahe erdige Grundmasse zeigt starken Thongeruch, braust nicht mit Säuren, zeigt unter der Lupe feine dunkele Pünktchen in der übrigen Masse zerstreut, selten eine Einlagerung von weißem Feldspath, der schon fast ganz zu Kaolin umgeändert ist. *C* Porphyr vom Pfaffenthalskopf bei Lauterberg; Grundmasse und Einlagerungen sind wie bei *A*, aber die Structur des noch ziemlich frisch erscheinenden Gesteins ist beinahe schieferig. *D* Porphyr vom steilen Stieg bei Hasserode; perlgraue, ganz dichte, hornsteinartige, an den Kanten stark durchscheinende Grundmasse von splitterigem und flach-muscheligem Bruche; Härte = 7; ist ohne Thongeruch und braust nicht mit Säuren; in der Grundmasse liegen kleine Quarz-Körner, fleischrothe Orthoklas-Kryställchen, selten Oligoklas-Krystalle und Schwefelkies-Körnchen. *E* Porphyr aus dem im Granit der kleinen Hohenstein-Klippe aufsetzenden Porphyrgang; perlgraue beinahe dichte Grundmasse von fast ebenem Bruche; Härte über 6; schmilzt an dünnen Kanten schwer zu weißem

(1) Jahresber. f. 1850, 767; f. 1851, 847.

Porphyre des Harzes.

Glas, zeigt nur schwachen Thongeruch, mit Säuren kein Aufbrausen; in der Grundmasse liegen viele Quarz-Körnchen, kleine röthlich-weifse Orthoklas-Kryställchen, einzelne schwarze wahrscheinlich aus Glimmer bestehende Punkte. *F* (von Weyand analysirt) porphyrartiges Gestein vom Kamme des Kantorkopfes bei Ilseburg; die Grundmasse ist feinkörnig-krystallinisch, röthlich-gelb, etwas härter als Feldspath, hat unebenen Bruch, giebt beim Anhauchen Thongeruch, braust nicht mit Säuren; in grofser Menge, doch die Grundmasse nicht überwiegend, sind Quarz-Körner und Feldspath-Krystalle eingelagert, ferner etwas schwarzer Turmalin. *G* anscheinend noch ganz frischer Porphyr aus dem unteren Holzemmenthale, wahrscheinlich gangförmig die Schieferschichten durchbrechend; die dichte graurothe Grundmasse hat unebenen Bruch, giebt beim Anhauchen Thongeruch, braust nicht mit Säuren; sie ergab das spec. Gew. 2,63 und die Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
74,44	13,51	2,25	1,19	0,01	5,31	1,40	1,34	99,45;

die mit der Grundmasse ziemlich im Gleichgewicht stehenden Einlagerungen sind Quarz-Körner, fleischrother, anscheinend noch frischer, doch mit Salzsäure brausender Orthoklas (vgl. S. 761 f.; Orthoklas *I*) und ziemlich selten weifser Oligoklas.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
Sp. G.	2,60	2,60	2,60	2,60	2,61	2,60	2,61
SiO_3	75,83	75,16	73,98	76,05	76,93	76,30	74,11
Al_2O_3	13,19	13,07	13,27	12,69	13,89	11,58	13,69
FeO	2,23	2,53	2,59	1,99	1,33	2,65	1,75
MnO	0,19	0,36	0,13	Spur	0,19	0,11	0,22
CaO	1,01	0,56	0,79	0,76	0,95	0,41	1,38
MgO	0,46	0,56	0,28	0,13	0,04	0,16	0,05
KO	7,87	6,52	7,09	9,27 (KO + NaO)	5,28	5,45	5,67
NaO	—	—	0,22		2,43	2,59	1,54
HO	0,55	1,62	0,90	0,54	0,52	1,14	0,56
CO_2	—	—	—	—	—	—	0,93
	101,33	100,38	99,20	101,43	101,51	100,34	99,90

Auf 100 kohlensäure- und wasserfreie Substanz berechnet :

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
SiO_3	75,24	76,10	75,26	75,38	76,18	76,91	75,30
Al_2O_3	13,08	13,23	13,49	12,57	13,76	11,62	13,92
FeO	2,22	2,56	2,64	1,97	1,31	2,68	1,78
MnO	0,19	0,37	0,13	Spur	0,19	0,11	0,23
CaO	1,00	0,57	0,80	0,75	0,94	0,42	1,40
MgO	0,46	0,57	0,24	0,13	0,04	0,16	0,05
KO	7,81	6,60	7,21	9,20 (KO + NaO)	5,17	5,49	5,76
NaO	—	—	0,23		2,41	2,61	1,56
a	0,058	0,02	0,053	0,052			0,051

Porphyre des Harzes.

H Porphyr aus dem Thale der geraden Lutter oberhalb Lauterberg; die röthlich-braune dichte homogene glanzlose Grundmasse zeigt ebenen Bruch, die Härte 7 bis 8, ist schwach an den Kanten durchscheinend, braust nicht mit Salzsäure; sie ergab das spec. Gew. = 2,61 und die Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
76,80	12,04	1,03	0,28	0,17	8,48	—	0,77	99,57;

die auch hier mit der Grundmasse im Gleichgewicht stehenden Einlagerungen sind Quarzkörner, meist schon etwas zersetzte fleischrothe Orthoklas-Krystalle (vgl. S. 761 f.; Orthoklas *II*), sehr selten Blättchen von Glimmer und Graphit, vielleicht stellenweise auch Pinit-Kryställchen. *I* Porphyr aus dem grofsen Gange am Scharzfelder Zoll bei Lauterberg; fleischrothe, ziemlich dichte, mitunter auch feinkörnig-krystallinische Grundmasse von unebenem Bruche, welche befeuchtet unter der Lupe braune Pünktchen erkennen läfst und, als meistens ziemlich kleine Einlagerungen, Quarz-Körnchen und weifse oder farblose Orthoklas-Kryställchen umschliefst. *K* Porphyr vom Westabhang des Auerberges; hell-graulich bis grünlich-weifse dichte, beinahe erdige Grundmasse von stark unebenem Bruche, hat starken Thongeruch, braust nicht mit Säuren, enthält als Einlagerungen ringsum ausgebildete Quarz-Kryställchen, weifse Orthoklas-Krystalle (1), ein hellgrünes Speckstein-ähnliches Mineral (2) und ziemlich selten olivengrüne Pinit-Krystalle; die Verwitterungsrinde dieses Porphyrs, in welcher die Feldspath-Krystalle und das Speckstein-ähnliche Mineral theilweise mit brauner Rinde überzogen, theilweise durch und durch bräunlich-weifs geworden sind, ergab :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	HO	Summe
73,15	14,67	3,77	0,28	0,62	0,09	6,45	1,82	100,85.

L Porphyr von Ludwigshütte am rechten Ufer der Bode anstehend; graulich-weifse, fein-krystallinische, beinahe dichte Grundmasse, welche kleine Quarz-Krystalle, weifsen Orthoklas, wahrscheinlich auch Oligoklas, selten schwarzen Glimmer und Schwefelkies eingelagert enthält. *M* Porphyr vom Haidschnabel in der Nähe des grofsen Knollens; das stark verwitterte Gestein ist kaum als ein Porphyr zu erkennen; es besteht aus einer hell-grünlichgrauen Masse von beinahe erdiger Beschaffenheit und sehr unebenem Bruche, ist undurchsichtig und glanzlos,

(1) Vgl. Rammelsberg's Analyse im Jahresber. f. 1849, 746. — (2) Dieses Mineral, welches wahrscheinlich einer sehr stark zersetzten Feldspath-Species angehört, bildet hellgrün-gefärbte, matt und erdig erscheinende, mit dem Messer leicht schneidbare Massen von 2,75 spec. Gew. und der Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
50,95	30,62	2,48	0,35	0,35	9,74	0,12	5,25	99,86

hat Thongeruch, braust nicht mit Säuren, zeigt befeuchtet unter der Lupe ein Gemenge eines dunkelgrünen oder schwarzen und eines weifsen Minerals; das Gestein läfst nur selten ausgeschiedenen Quarz, andere porphyrartige Einlagerungen nicht mehr erkennen. *N* Porphyr vom Hersberg, aus dem dortigen Porphyrgange; auch dieses Gestein ist stark verwittert, zeigt aber deutlichere Porphyrstructur; eine gelblich-graue körnige, mit helleren und dunkeleren Flecken versehene, matte und beinahe erdige Grundmasse enthält vereinzelte verwitterte Feldspathe und kleine Quarzkörnchen eingelagert und zeigt stellenweise schwarze Punkte.

Porphyre des Harzes.

	H	*I*	*K*	*L*	*M*	*N*
Sp. G.	2,57	2,59	2,68	2,63	2,63	2,51
SiO_3	75,17	79,25	75,13	73,79	71,72	80,20
Al_2O_3	12,72	10,99	15,15	15,81	20,87	12,46
FeO	3,26	1,63	1,22	1,56	2,21	1,83
MnO	0,98	0,10	0,14	0,31	0,20	0,19
CaO	0,40	0,47	0,53	0,75	0,49	0,48
MgO	0,39	0,04	0,24	0,07	0,04	0,30
KO	7,77	6,74	6,93	3,76	1,00	3,31
NaO	—	0,32	—	3,82	—	—
HO	1,35	0,50	1,57	0,84	6,35	3,08
	102,08	100,04	100,91	100,71	102,88	101,85

Auf 100 wasserfreie Substanz berechnet:

	H	*I*	*K*	*L*	*M*	*N*
SiO_3	74,66	79,62	75,64	73,89	74,30	81,19
Al_2O_3	12,63	11,04	15,25	15,83	21,62	12,61
FeO	3,23	1,64	1,23	1,56	2,29	1,86
MnO	0,97	0,10	0,14	0,31	0,21	0,19
CaO	0,40	0,47	0,53	0,75	0,51	0,49
MgO	0,39	0,04	0,24	0,07	0,04	0,31
KO	7,72	6,77	6,97	3,76	1,03	3,35
NaO	—	0,32	—	3,83	—	—
a	0,077		0,038	0,1093		

Streng erörtert, dafs namentlich die weniger veränderten unter den hier untersuchten Gesteinen sich in Beziehung auf die Gröfse des Kieselsäuregehaltes den Graniten und Trachyten anreihen, und dafs die Zusammensetzung der frischeren Stücke mit der nach Bunsen's Gesteinmischungsgesetz sich berechnenden nahe übereinkommt, namentlich bei dem Gestein *A*, welches nur wenig verwittert ist und dessen dichte Beschaffenheit es am

Porphyre des Harzes.

leichtesten möglich macht, eine wirkliche Durchschnittsprobe zu erhalten. Er sucht weiter zu ermitteln, welche Veränderungen die untersuchten Gesteine durch die Verwitterung erlitten haben, um die wahrscheinliche ursprüngliche Mischung reconstruiren zu können; er discutirt zu dem Ende die chemische Beschaffenheit der in den Porphyren enthaltenen Feldspathe, berechnet auch die Zusammensetzung dieser Gesteine für gleichen Thonerdegehalt und vergleicht die für die anderen Bestandtheile sich ergebenden Zahlen unter sich und mit den von der Bunsen'schen Theorie geforderten. Wir können auf die Einzelnheiten dieser Betrachtungen hier nicht eingehen, sondern nur die von Streng gezogenen Folgerungen hervorheben, welche dahin lauten : *1*) wenn die rothen quarzführenden Porphyre dem Einflusse eindringender kohlensäurehaltiger Gewässer ausgesetzt werden, so wird zuerst Kalk, dann Magnesia weggeführt; später kommt die Kieselsäure und vielleicht auch ein kleiner Theil des Kali's, dann der gröfsere Theil des letzteren in Bewegung, während die Thonerde wahrscheinlich erst in den letzten Stadien der Zersetzung bedeutendere Veränderungen erleidet; *2*) durch die Verwitterungserscheinungen werden vor Allem die Einlagerungen zur Zersetzung gebracht, während die dichte Grundmasse länger widersteht; *3*) sind die Zersetzungserscheinungen nicht schon zu weit vorgeschritten, so ist es möglich, die ursprüngliche Zusammensetzung des Gesteins annähernd zu bestimmen, und diese zeigt alsdann eine fast vollständige Uebereinstimmung mit der Bunsen'schen Theorie. Als solche ursprüngliche Durchschnitts-Zusammensetzung der rothen quarzführenden Porphyre des Harzes folgert Streng die nachstehende :

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO u. NaO
(a = 0,087)	74,4	13,5	2,0	2,1	0,7	7,3

Streng wendet sich dann zur Betrachtung der Beziehungen zwischen der chemischen und der mineralogischen Constitution der rothen quarzführenden Porphyre; er kommt

Porphyre des Harzes.

zu dem, schon früher ausgesprochenen, Resultate, dafs die Grundmasse dieser Gesteine aus einem innigen Gemenge von Quarz, Orthoklas und unter Umständen auch Oligoklas oder den als Einlagerungen vorkommenden Mineralien besteht. Er sucht noch die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und dem spec. Gew. bei den in Rede stehenden Gesteinen, und findet, dafs im Allgemeinen das spec. Gew. bei kleinerem Kieselsäuregehalt gröfser ist.

In einer zweiten Mittheilung (1) bespricht Streng die grauen Porphyre des Harzes. Diese finden sich in der Mitte des Gebirges an vielen einzelnen Punkten zerstreut in den silurischen, devonischen und Kohlen-Schichten der Gegend zwischen Wernigerode und Hasselfelde. Sie besitzen eine meist grau gefärbte Grundmasse mit Einlagerungen von Orthoklas, von einem zweiten Feldspath (wahrscheinlich Oligoklas), von einem dunkelgrünen nicht genau bestimmbaren Mineral und oft auch von mehr oder weniger Quarz und Pinit. Die Grundmasse ist fast durchgängig hellgrau, seltener etwas dunkler grau oder grünlichgrau gefärbt; sie ist etwas härter als Feldspath, büfst aber durch Verwitterung bedeutend an ihrer Härte ein; ihr spec. Gew. ist = 2,66 bis 2,70; an dünnen Kanten ist sie durchscheinend; sie ist stets glanzlos, wird aber nur durch Verwitterung erdig; sie ist selten ganz dicht, meistens krystallinisch-feinkörnig; befeuchtet zeigt sie sich unter der Lupe als aus helleren und weniger hell gefärbten krystallinischen Mineralien bestehend, und auch schwarz-grüne Punkte sind darin oft sichtbar; sie hat meistens unebenen Bruch; sie schmilzt an dünnen Kanten zu einer weifsen Masse; sie hat stets Thongeruch und braust meistens, vorzugsweise an den Grenzen der krystallinischen Einschlüsse, etwas mit Säuren. Porphyrartig in diese Grundmasse eingelagert sind weifse oder farblose Krystalle von Orthoklas,

(1) Jahrb. Min. 1860, 257.

Porphyre des Harzes.

grünlich- oder gelblichweifser Oligoklas in theils krystallinischen, theils dichten Partieen, farblose oder graue Quarzkörner (nur bei einigen unter diesen grauen Porphyren stark hervortretend), kleine Partieen eines nicht genauer bestimmbaren (von Hausmann für Chlorit gehaltenen) dunkelgrünen krystallinischen Minerals (1), sehr häufig Pinit (vgl. S. 773), Graphit in kleineren oder gröfseren krystallinischen Aggregaten, stellenweise Glimmer in tombakbraunen oder hellbräunlichen Blättchen, ziemlich selten Granat- und Schwefelkies-Körner. Das spec. Gew. der grauen Porphyre ist 2,66 (bei den quarzreichen) bis 2,70 (bei den quarzarmen). Diese Gesteine sind nicht magnetisch, stark der Verwitterung ausgesetzt.

Analysirt wurden von quarzreicheren grauen Porphyren : *A* anscheinend gut erhaltener grauer Porphyr vom linken Abhange des Bode-Thales, unterhalb Lucashof; die grauweifse krystallinische Grundmasse von Härte 6 enthält viele dunkelgrüne Punkte, hat unebenen Bruch; in sie eingelagert sind ziemlich häufig farblose rundliche Quarz-Körner, weifse Orthoklas-Krystalle, dichter Oligoklas, das grüne Mineral in kleinen krystallinischen Körnern, sehr sparsam Glimmer, Pinit und vielleicht Graphit. *B* schon ziemlich stark zersetzter grauer Porphyr vom linken Abhange des Mühlen-Thales, dicht unterhalb Elbingerode; die Grundmasse hat dieselbe Beschaffenheit wie bei *A*; sie ergab das spec. Gew. 2,63 und die Zusammensetzung :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	X *)	Summe
72,44	13,22	4,58	0,61	0,52	5,23	1,74	1,70	100,04;

*) Glühverlust.

sie enthält eingelagert ziemlich viel graue oder farblose Quarz-Körner, weifse Orthoklas-Krystalle (vgl. S. 762 bei Orthoklas unter III), dichten Oligoklas, das grüne Mineral, grau-grünen schön auskrystallisirten Pinit (vgl. S. 773 f.), stellenweise rundliche Partieen von schuppigem Graphit. Von quarzärmeren grauen Porphyren : *C* anscheinend noch sehr frischer

(1) Dieses Mineral ist meist glanzlos und matt, zuweilen schwach glänzend und dann deutlich spaltbar, undurchsichtig, von Härte 2 bis 3, hellgrünem oder grünlich-grauem Strich, vor dem Löthrohr leicht zu schwarzen magnetischen Kügelchen schmelzend; in Salzsäure scheint es löslich zu sein. Es kommt in kleinen Körnchen oder in säulenförmigen Partieen vor; meist ist es verwittert und wird dabei gelb von ausgeschiedenem Eisenoxydhydrat.

Porphyre des Harzes.

grauer Porphyr vom linken Abhange des Kalte-Thales, am südwestlichen Theile des Eichberges; die grünlich-graue feinkörnig-krystallinische Grundmasse enthält eingelagert sehr kleine Quarz-Körner, weifse Orthoklas-Krystalle, hell-grünlichgraue Oligoklas-Krystalle, das dunkelgrüne Mineral, stellenweise Granat-Körner. *D* grauer Porphyr vom linken Abhange des Bode-Thales an der Trogfurter Brücke; die graue krystallinische Grundmasse zeigt unebenen Bruch, die Härte = 6, hat Thongeruch, braust aber nicht mit Säuren, besteht aus weifsen Partieen, in denen sich ganz feine schwarze, leichter schmelzbare Punkte befinden; sie enthält als Einlagerungen keinen Quarz, weifsen Orthoklas, weifsen meist matten Oligoklas, das dunkelgrüne Mineral und kleine Granat-Körnchen. *E* (analysirt von Illing) der Verwitterung bemerkbar unterworfener grauer Porphyr an der Kirche in Trautenstein; die graue sehr feinkörnige krystallinische durchscheinende Grundmasse von Härte 6 zeigt im Grofsen beinahe ebenen, im Kleinen unebenen Bruch, besteht vorzugsweise aus einem weifsen krystallinischen Mineral mit eingesprengten feinen dunkelen Punkten des grünen Minerals; sie enthält eingelagert weifsen Orthoklas, schmutzigweisen glanzlosen Oligoklas, kleine Kryställchen des dunkelgrünen Minerals, selten dunkelgraue metallisch-glänzende Pünktchen und Schwefelkies, keinen Quarz. *F* grauer Porphyr aus dem Schlofsgarten bei Wernigerode, ganz in der Nähe des Kirchhofes von Nöschenrode; die grünlichgraue Grundmasse ist beinahe ganz dicht, von Härte 6, unebenem bis splitterigem Bruch, besteht aus weifsen Partieen mit vielen sehr kleinen dunkelen Punkten; als Einlagerungen enthält sie weifse Säulchen von Feldspath, Nadeln und Körner des dunkelgrünen Minerals, äufserst selten Quarz, Granat-Körnchen u. a. *G* etwas stärker verwitterter grauer Porphyr von demselben Fundorte, etwa 1′ von dem vorhergehenden Gestein entfernt; die Grundmasse ist bräunlichgrau und etwas weicher geworden; die Feldspathe sind nur wenig verändert, doch etwas bräunlich gefärbt und weicher; die grünschwarzen Krystalle scheinen unverändert. *H* sehr stark verwitterter grauer Porphyr vom nördlichsten Theile von Elbingerode; die heller und dunkler braungefärbte, fleckige, ganz zersetzte, ziemlich weiche und bröckelige Grundmasse erscheint völlig erdig, besitzt starken Thongeruch, braust aber nicht mit Salzsäure; sie enthält eingelagert an der Stelle des Feldspaths weifse Kaolin-Massen, ziemlich selten einzelne Quarz-Körner, sehr selten grünlichweifse durchscheinende Krystalle und ein grünlichweifses weiches Mineral, ziemlich häufig schwarze weiche Punkte. Von Gesteinen, bezüglich deren es noch zweifelhaft ist ob sie völlig zur Familie der grauen Porphyre gehören: *I* (analysirt von Macklot) ein Gestein von Elbingerode, da wo der Weg nach Hasselfelde die Stadt verläfst; es ist ein krystallinisches Gemenge eines Feldspaths mit einem dunkelgrünen Mineral, etwas eingesprengten Schwefelkies und nur sehr vereinzelte Quarz-Körnchen enthaltend. *K* (analysirt von Gresser) äufserst

52*

Porphyre des Harzes.

zäher grauer Porphyr vom herzogl. Forstwege bei Hüttenrode; die dichte dunkelgraue harte Grundmasse zeigt unebenen bis splitterigen Bruch, schmilzt an dünnen Kanten nicht schwer zu weißem Glase, hat schwachen Thongeruch und braust nicht mit Säuren, zeigt befeuchtet unter der Lupe schwarze Punkte, hat ein frisches Aussehen, zeigt aber an den schwarzen Punkten und an eingelagerten Krystallen ausgeschiedenes Eisenoxydhydrat; eingelagert sind kleine graue Quarz-Körnchen, farblose oder grünlichgraue Säulchen eines Feldspaths, seltener dunkelgrüne sehr weiche, ganz matte Partieen und zuweilen etwas Schwefelkies.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*	*I*	*K*
Sp. G.	2,66	2,66	2,70	2,69	2,69	2,70	?	?	2,69	2,63
SiO_3	67,54	68,74	63,55	63,78	61,87	60,28	61,68	63,08	61,95	66,38
Al_2O_3	14,97	15,27	16,34	16,22	15,76	16,65	16,99	16,13	16,89	18,06
FeO	5,14	4,54	7,05	7,21	7,31	10,51	10,00	8,42	8,27	3,83
MnO	0,02	0,18	0,10	Spur	0,28	0,13	0,13	0,06	0,53	0,18
CaO	2,84	1,87	1,66	2,82	2,04	3,15	0,81	0,46	1,84	0,71
MgO	1,30	0,80	1,72	1,64	1,48	1,67	1,61	1,14	1,57	0,49
KO	4,58	4,35	4,79	3,31	4,29	2,47	2,64	3,81	4,27	7,25
NaO	2,28	1,66	2,05	3,23	3,67	2,47	2,08	1,00	2,37	3,61
HO	1,08	1,93	1,31	2,49	0,75	3,61	4,56	4,52	2,50*	0,89
CO_2	1,22	1,15	0,48	—	3,09	1,94	0,33	—	—	—
	100,97	100,49	99,05	100,70	100,54	102,88	100,88	98,62	100,19	101,40

*) Glühverlust; das Gestein braust schwach mit Säuren.

Auf 100 Th. kohlensäure- und wasserfreier Substanz berechnet:

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*	*I*	*K*
SiO_3	68,45	70,56	65,34	64,95	63,98	61,94	64,29	67,04	63,41	66,04
Al_2O_3	15,18	15,68	16,81	16,51	16,29	17,11	17,71	17,14	17,29	17,97
FeO	5,21	4,66	7,25	7,34	7,56	10,80	10,42	8,95	8,47	3,81
MnO	0,02	0,19	0,11	—	0,30	0,14	0,14	0,06	0,54	0,18
CaO	2,88	1,91	1,71	2,87	2,10	3,24	0,84	0,49	1,88	0,71
MgO	1,32	0,81	1,76	1,67	1,54	1,71	1,68	1,21	1,61	0,49
KO	4,64	4,46	4,90	3,37	4,44	2,58	2,75	4,05	4,37	7,21
NaO	2,30	1,73	2,12	3,29	3,79	2,53	2,17	1,06	2,43	3,59
a	0,4114	0,276	0,671	0,711	0,818	1,167			0,888	0,605

Streng bespricht den Unterschied, welcher zwischen diesen grauen Porphyren und den rothen quarzführenden statt hat, namentlich den beträchtlich geringeren Kieselsäuregehalt der ersteren. Indem er, wie früher, die ursprüngliche Mischung der grauen Porphyre zu reconstruiren und den Verwitterungseinflüssen Rechnung zu tragen sucht, gelangt er zu den Resultaten: *1*) daſs auch

Porphyre des Harzes.

bei diesen Gesteinen durch die Verwitterung zuerst Kalk weggeführt wird, dann Magnesia und Natron folgen, und bei weiter fortschreitender Zersetzung Kieselsäure und Kali; *2*) dafs bei den quarzreichen Varietäten durch Hinzufügen der durch Verwitterung weggeführten Bestandtheile die ursprüngliche Zusammensetzung dieser Gesteine sich annähernd berechnen läfst und diese mit der Bunsen'schen Theorie vollständig übereinstimmt (es ergeben sich dabei Mischungen mit einem Kieselsäuregehalt von 66 bis 67 pC.); *3*) dafs bei den quarzarmen Varietäten eine ähnliche Berechnung zu Zahlen führt, die der ursprünglichen Zusammensetzung des Gesteins zwar näher stehen, aber mit den von der Bunsen'schen Theorie geforderten Zahlen nicht in dem gewünschten Mafse übereinkommen. Er erörtert auch hier wieder die Beziehungen zwischen der chemischen und mineralogischen Constitution und zwischen der Zusammensetzung und dem spec. Gewicht. Er stellt die Verschiedenheiten der grauen und der rothen Porphyre noch einmal vollständiger zusammen, nach welchen er beide als wesentlich von einander verschiedene Gesteine betrachtet. Er geht noch auf eine Vergleichung der grauen Porphyre mit den schwarzen ein; was er bezüglich der letzteren mittheilt, ist vollständiger und theilweise berichtigt in der S. 822 ff. zu besprechenden Abhandlung enthalten. Hier nehmen wir zunächst noch die von Streng in der Abhandlung über die grauen Porphyre des Harzes gegebenen Analysen zweier Gesteine auf:

A des Graphitschiefers aus dem grauen Porphyr von Elbingerode am rechten Abhange des Mühlen-Thals (das Gestein bildet eine grauschwarze, feinkörnig-krystallinische, etwas schiefernde, stark zerklüftete Masse von theils ebenem und theils unebenem Bruche, ist undurchsichtig, hat Thongeruch, braust nicht mit Salzsäure, enthält viele braune Pünktchen von abgeschiedenem Eisenoxydhydrat; es besteht aus wenig Graphit, welcher durch ein kieseliges Bindemittel zusammengehalten ist); *B* eines dem schwarzen Labrador-Porphyr ähnlichen aber stärker verwitterten, zwischen Wendfurth und Ludwigshütte vorkommenden Gesteins (dieses hat eine hellgraue, beinahe körnige, matte und fast erdige Grundmasse von unebenem Bruche, ziemlich geringer Härte, weifsem

Porphyre des Harzes.

Strich, die Thongeruch besitzt und mit Säuren braust, befeuchtet sich als ein Aggregat weifser und grünlicher krystallinischer Körner erkennen läfst; in ihr eingelagert sind nur Krystalle eines weifsen deutlich gestreiften, meist schon Spuren der Zersetzung zeigenden Feldspaths):

	Sp. G.	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	C *)	HO	CO_2	Summe
A:	2,63	88,32	5,87	1,94	—	0,63	0,15	1,78	—	3,08	0,95	—	102,67
B:	2,82	46,19	17,71	14,40	0,24	4,92	6,36	1,01	4,52	—	0,96	1,26	97,57

*) Graphit.

Eine dritte Mittheilung Streng's (1) betrifft die s. g. schwarzen Porphyre, welche sich in der Gegend von Elbingerode an vereinzelten Punkten finden. Dieselben sind, sofern sie keine dichte, sondern eine deutlich krystallinische Grundmasse mit gröfseren Einlagerungen von Labrador und einem unbekannten grünen Minerale haben, nicht als ächte Porphyre zu bezeichnen, sondern nur als Gesteine mit porphyrähnlicher Structur. Die Grundmasse zeigt sich unter der Lupe deutlich krystallinisch, aus einem helleren und einem dunkelgrün oder schwarz gefärbten Mineral bestehend, wohl den auch in gröfseren Krystallen ausgeschiedenen Mineralien (der Gegensatz zwischen Grundmasse und Einlagerungen ist oft nur wenig hervortretend). Die Grundmasse ist schwarz, wird aber durch Verwitterung grau oder grünlichgrau; sie hat die Härte = 5 bis 6, an ganz frischen Stücken selbst noch etwas darüber, bei verwitterten Stücken geringer, den Strich grauweifs, den Bruch splitterig bis flachmuschelig; sie schmilzt an dünnen Kanten nicht schwer zu hellgrünem oder weifsem, mit dunkelgrünen Punkten versehenem Glas. Frische Gesteine zeigen weder Thongeruch, noch Brausen bei Behandlung mit Salzsäure; beides tritt ein bei beginnender Verwitterung, aber in späteren Stadien derselben tritt der Kohlensäuregehalt wieder zurück. In der Grundmasse liegen Labrador-Krystalle (vgl. S. 762 bei Labrador *IV* und *V*), theilweise mit eigenthümlicher Zeichnung auf der Bruchfläche, ferner dunkel-lauchgrüne bis schwarzgrüne

(1) Jahrb. Min. 1860, 385.

Porphyre des Harzes.

oder grünschwarze Krystalle eines unbekannten Minerals (1), Schwefelkies-Körnchen (sparsam), Glimmer-Blättchen (selten), aus dem gepulverten Gestein mittelst eines Magneten ausziehbare kleine schwarze Theilchen. Die schwarzen Porphyre haben das spec. Gew. 2,76 bis 2,80, sind nicht magnetisch, meistens nur ganz oberflächlich verwittert.

Analysirt wurden folgende schwarze Porphyre : *A* vom linken Abhange des Mühlen-Thals oberhalb Wernigerode; die Grundmasse ist tief-schwarz, sehr frisch und hart, der Labrador auch sehr frisch, das grün-schwarze Mineral sehr zurücktretend. *B* aus dem oberen Mühlen-Thale dicht bei Elbingerode; auch hier ist die Grundmasse sehr frisch, tief-schwarz, die krystallinische Beschaffenheit erst befeuchtet zeigend; die möglichst wenig Labrador und grünes Mineral enthaltende Grundmasse ergab die Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO u. NaO	X*)	Summe
58,69	14,65	7,64	5,71	4,37	6,58	2,36	100,00;

*) Glühverlust.

in ihr sind eingelagert durchsichtige Labradore (vgl. S. 762 bei Labrador *IV*); das grüne Mineral tritt auch hier sehr klein und untergeordnet auf; es finden sich (wie auch in *A*, *C* und *D*) einzelne Schwefelkies-Körner. *C* (analysirt von Firnhaber) aus dem Bode-Thale, unterhalb der Trogfurther Brücke; die Grundmasse ist nicht so schwarz, wie bei den vorhergehenden Gesteinen, erscheint jedoch noch sehr frisch; der Labrador ist farblos, das dunkelgrüne Mineral hier ganz besonders frisch. *D* (analysirt von Weynen) aus dem Steinbruche im Bolmke-Thale, am Fuſse des Büchenberges; die Grundmasse ist hier ebenfalls etwas weniger dunkel gefärbt und dabei deutlicher krystalli-

(1) Dieses Mineral tritt säulenförmig auf, in verschwindender bis 2-3 Linien betragender Gröſse; nach zwei der Säulenaxe parallelen, unter sich rechtwinkeligen Richtungen findet ungleich deutliche Spaltbarkeit statt. Das spec. Gew. ist = 2,88, die Härte an den frischesten Exemplaren zwischen 3 und 4. Die Spaltungsflächen in Richtung der deutlicheren Spaltbarkeit zeigen schwachen Glas- bis Perlmutterglanz. Das Mineral ist in dünnen Splittern durchscheinend, giebt hell-grünlichgrauen Strich, schmilzt sehr leicht zu schwarzem magnetischem Glase, wird durch Säuren schwer angegriffen. Das durch Körnen des Rübelander schwarzen Porphyrs (*G*; vgl. S. 824), Auslesen des grünen Minerals und Reinigen desselben durch Abschlämmen von Verunreinigungen gewonnene Material ergab :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
48,77	13,21	2,74	12,07	5,29	11,32	1,85	1,17	2,56	98,98

Porphyre des Harzes.

nisch, als bei *A* und *B*; der Labrador ist auch hier meist frisch, das dunkelgrüne Mineral überall deutlich in gröſseren Partieen ausgeschieden. *E* derselbe Porphyr in verwittertstem Zustand; die Grundmasse ist hell-bräunlichgrün geworden, zeigt heller- und etwas dunkler-grüne Gemengtheile, ist sehr weich, matt und erdig; die Labrador-Krystalle sind glanzlos und erdig, das grüne Mineral ist matt und braun- bis grünschwarz geworden. *F* von Rübeland, am Zusammenflusse von Bode und Mühlbach; die grauschwarze Grundmasse ist auch hier deutlich krystallinisch, der Labrador farblos und stark glänzend, das dunkelgrüne Mineral seltener deutlich hervortretend. *G* (analysirt von Werlisch) dasselbe Gestein, nur scheinbar etwas weniger frisch; die dunkelgrüngraue krystallinische Grundmasse ist mit dem Messer ritzbar, der Labrador (vgl. S. 762 bei Labrador *V*) nur schwach glänzend, weiſs gefärbt, die dunkelgrünen Krystalle (vgl. S. 823) hier sehr deutlich sichtbar. *H* Gestein aus der Gegend von Elbingerode, von nicht näher bezeichnetem Fundort; die Grundmasse ist dunkelgrau und deutlich krystallinisch; sie enthält glasglänzende weiſse Labradore, oft durch Verwitterung dicht erscheinend, grünschwarze weiche Kryställchen, Pünktchen von gelbem Schwefelkies, rothe Körner eines granat-ähnlichen Minerals.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*
Sp. G.	2,77	2,79	2,80	2,77	?	2,76	?	2,72
SiO_3	57,57	56,51	58,53	58,13	60,63	56,71	57,61	61,65
Al_2O_3	16,27	15,35	16,16	16,60	16,92	17,80	17,11	16,94
Fe_2O_3	1,88	5,81	3,47	3,95	4,87	1,08	2,33	—
FeO	5,88	5,39	6,35	5,92	6,16	6,50	5,48	7,88
MnO	0,08	0,16	Spur	Spur	Spur	Spur	—	0,38
CaO	7,74	6,97	5,68	5,64	1,22	6,82	6,67	2,63
MgO	4,34	4,67	4,45	4,37	2,68	4,97	4,53	1,25
KO	2,62	2,58	3,11	3,28	1,64	2,97	2,48	4,47
NaO	2,06	2,68	2,48	1,78	1,75	1,73	1,74	1,61
HO	0,63	1,25	1,50	0,86	2,88	0,78	0,50	2,47
CO_2	3,73	1,16	Spur	1,40	0,25	1,75	1,03	2,12
	102,80	102,53	101,73	101,93	99,00	101,11	99,48	101,40
Auf 100 kohlensäure- und wasserfreie Substanz berechnet :								
SiO_3	58,44	56,44	58,39	58,32	63,25	57,53	58,82	63,68
Al_2O_3	16,58	15,33	16,12	16,66	17,65	18,06	17,47	17,49
Fe_2O_3	1,91	5,80	3,46	3,96	5,08	1,09	2,38	—
FeO	5,98	5,38	6,33	5,94	6,42	6,59	5,59	8,14
MnO	0,10	0,16	Spur	Spur	Spur	Spur	—	0,40
CaO	7,87	6,96	5,67	5,66	1,27	6,92	6,81	2,72
MgO	4,40	4,67	4,44	4,38	2,79	5,04	4,62	1,29
KO	2,66	2,58	3,11	3,29	1,71	3,01	2,53	4,62
NaO	2,08	2,68	2,48	1,79	1,83	1,76	1,78	1,66
a	1,828	2,538	1,851	1,861	0,908	2,122	1,82	0,858

Porphyre des Harzes.

Streng discutirt die Zusammensetzung dieser Gesteine, die Uebereinstimmung in den für die frischeren Stücke gefundenen Zahlen, und dafs diese den von der Bunsen'schen Theorie geforderten sich sehr gut anschliefsen, ferner die durch Verwitterung eingetretene Aenderung in der Zusammensetzung. Indem er den Verwitterungseinflüssen Rechnung trägt, kommt er zu den Resultaten : *1*) dafs sich eine annähernde ursprüngliche Zusammensetzung berechnet, welche der der frischesten Gesteine dieser Gruppe fast völlig gleich ist; und *2*) dafs die so erhaltene Zusammensetzung nun vollkommen mit der Bunsen'schen Theorie übereinstimmt. Als die wahrscheinlichste ursprüngliche Zusammensetzung dieser Gesteine läfst sich nach Streng die im Mittel aus *A* und *B* sich ergebende ansehen, d. i.:

	SiO_3	Al_2O_3 u. Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO
($a = 2{,}144$)	57,44	19,80	5,63	7,41	4,54	2,62	2,38

Was die Beziehungen zwischen der chemischen und der mineralogischen Constitution dieser Gesteine betrifft, so hebt Streng hervor, dafs nach dem, den des Labradors und des grünen Minerals übersteigenden, Kieselsäure- und Kaligehalt der Gesteine diese beiden Mineralien nicht die einzigen Gemengtheile sein können. Hinsichtlich der noch von ihm mitgetheilten Betrachtungen über die Beziehungen zwischen den schwarzen Porphyren und einigen anderen Gebirgsarten des Harzes müssen wir auf die Abhandlung verweisen, und heben nur noch hervor, dafs nach Streng die schwarzen Porphyre keinesfalls in irgend einer Beziehung zu den in der Mitte des Mühlen-Thales zwischen Elbingerode und Rübeland vorkommenden Labrador-Porphyren stehen, da letztere bei weitem weniger Kieselsäure enthalten. Ein solcher Labrador-Porphyr ergab nämlich :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	CO_2	Summe
45,45	16,78	15,66	10,19	3,07	1,42	2,77	2,85	2,08	100,22

Feldspath-Gestein von den Coëvrons.

Damour (1) untersuchte ein Feldspath-Gestein von Grand-Houx, am Abhang der Coëvrons (Dep. d. Sarthe). Das grünlich-graue Gestein erscheint dicht, mit kugeliger Structur, hat splitterigen Bruch; befeuchtet zeigt es unter der Lupe kleine grünliche Körner eingelagert, stellenweise auch weiſse Krystallblättchen; vor dem Löthrohr schmilzt es an den Rändern dünner Splitter schwierig (die eingelagerten grünen Körner schmelzen zu schwärzlichem Glas). In Salpetersäure lösen sich etwa 10 pC. des Gesteins unter schwachem Aufbrausen. Das von kohlens. Kalk mittelst einer Säure befreite Gestein ergab bei der Analyse :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
74,48	12,38	4,28	3,05	2,12	1,73	1,61	99,65

Bituminöser Schiefer des Bugey.

Mène (2) untersuchte bituminöse Schiefer, wie sie sich in den Bergen des Bugey, bei Belley (Dep. d. Ain) finden. Er fand *A* in 2 Proben an verbrennlichen Substanzen reicheren Gesteins, *B* in ärmerem Gestein :

	HO	CaO,SO_3	Thon	CO_2	CaO	X*)	MgO,CO_2	FeO,SO_3	Summe
A:	5,0	3,0	4,5 SiO_3 u. 1,5 Al_2O_3	10,5	55,0	15,5	1,5	2,0	98,5
	4,5	2,5	6,5	12,5	54,0	15,5	1,0	2,5	99,0
B:	3,0	0,5	1,5	24,7	58,5	9,0	0,8	1,5	99,5

*) bituminöse Substanz.

Ein Theil des Kalks ist nach ihm in dem Gestein in Form einer Verbindung mit der bituminösen Substanz enthalten.

Chloritischer Schiefer und Kalksteine Irlands.

A. Gages (3) hat als Resultate der „mechanico-chemischen Untersuchung von Gesteinen und Mineralien", d. i. der Behandlung derselben mit Partiallösungsmitteln (4) die Ergebnisse von Versuchen, die er mit mehreren irischen Gesteinen ausgeführt hat, mitgetheilt. — Für eine gröſsere Zahl Permischer magnesiahaltiger Kalksteine hat er die Menge des in Säuren Löslichen und des unlöslichen Rückstandes bestimmt und das Aussehen des letzteren beschrieben.

(1) Compt. rend. L, 989; Instit. 1860, 195. — (2) Compt. rend. L, 445; Bull. soc. chim., séance du 10 Février 1860. — (3) Rep. 29. Br. Assoc., Reports, 65. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1859, 822.

Chloritischer Schiefer und Kalksteine Irlands.

— Für den Dolomit von Howth, Grafschaft Dublin, giebt Gages die Durchschnitts-Zusammensetzung :

CaO, CO_2	MgO, CO_2	FeO	Unlösl.		Summe
53,897	43,610	1,403	0,735 *)	0,196 †)	99,841

*) ocheriger Thon. — †) Faseriger Quarz. — Das Gestein enthält auch etwas Manganoxyd.

Das Gestein überlagert cambrische Schiefer, ist hellgelblich-braun, von dicht-krystallinischer Structur, von Höhlungen durchzogen, die mit Bitterspath-Krystallen ausgefüllt sind; bei Behandlung mit Essigsäure wird es zu einem Sand von Bitterspath-Kryställchen.

Bei Downhill in der Grafschaft Londonderry kommt ein Gestein vor, welches aus kugeligen Massen besteht, die von einem grünlichen Teig (im Allgemeinen aus Eisen-Carbonat und theilweise zersetztem Eisen- und Magnesia-Silicat bestehend) umgeben sind. Die Bestimmung der in Säuren löslichen Bestandtheile (*A*; die Analyse *III* ist von Apjohn) wie die speciellere Analyse des Unlöslichen (*B*; bei der Behandlung des Gesteins mit verdünnter Salzsäure bleibt ein grünlicher schwammiger Rückstand) ergab sehr wechselnde Resultate :

		CaO, CO_2	MgO, CO_2	FeO	Rückstand	HO	Summe
A :	I :	63,700	21,325	3,400	8,875	2,700 *)	100,000
	II :	70,863	17,481	1,111	0,896	9,600	99,951
	III :	54,88	38,28	5,98 †)	0,96 ††)	—	100,000

*) aus der Differenz. — †) kohlens. Eisenoxydul. — ††) Kiesel u. Verlust.

		SiO_2	MgO	CaO	FeO	Al_2O_3	HO u. org. Subst. *)
B :	I :	40,371	13,719	—	6,913	0,216	38,781
	II :	60,725	5,656	0,251	5,461	2,557	25,350
	III :	70,532	4,259	—	5,218	0,473	19,518

*) aus der Differenz.

Ein pseudo-dolomitisches Gestein, von dem Zusammentreffen des Trapps mit dem kohleführenden Kalkstein bei Stone Park, Grafschaft Limerick, ist gelblichbraun, Dolomit sehr ähnlich aussehend. Es ergiebt bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure einen leichtzerreiblichen Rückstand, welcher, bis auf beigemengten Quarz, durch siedende Schwefelsäure angegriffen wird. Die Analyse ergab :

CaO, CO_2	MgO, CO_2	FeO, CO_2	Al_2O_3	HO	X	Summe
57,620	5,892	7,590	0,590	2,820	25,780	100,292

Chloritischer Schiefer und Kalksteine Irlands.

X, der von Gages als feldspathig bezeichnete unlösliche Rückstand, ergab:

SiO_3*)	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
73,491	9,467	4,127	0,552	Spur	4,277	1,451	6,502	99,867

*) mit beigemengtem Quarz.

Wir übergehen Gages' Analysen hydraulischer u. a. Kalksteine aus der Grafschaft Dublin und von Drogheda. — Ein chloritischer Schiefer von Cavan Lower bei Stranorlar in der Grafschaft Donegal hinterläfst bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure und nachheriger abwechselnder Behandlung des ungelöst Gebliebenen mit siedender Salzsäure und Schwefelsäure einen Rückstand, bestehend aus glasigem Quarz, welcher von durchscheinenden perlmutterglänzenden, in Aetzkali sich lösenden Blättchen umgeben ist. Das Schiefer-Gestein als Ganzes ergab:

KO	MgO	CaO	FeO*)	Al_2O_3	SiO_3†)	HO	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Summe
0,545	5,439	0,965	9,064	7,360	61,762	2,862	11,081	1,024	100,102

*) mit etwas Eisenoxyd. — †) inclus. Quarz.

Die Carbonate dieses Gesteins betrachtet Gages als durch die Zersetzung von Augit oder Hornblende entstanden. Als durch weiter vorgeschrittene Zersetzung eines Theils von solchem Gestein entstanden betrachtet er den als metamorphisch bezeichneten Kalkstein, welcher etwa 3 engl. Meilen von jenem Gestein entfernt bei Castlefinn vorkommt; derselbe ist graulichweifs, zuckerkörnig, und ergab bei der Analyse:

CaO, CO_2	MgO, CO_2	Fe_2O_3 u. Al_2O_3	X*)	Summe
75,987	0,986	1,583	21,356	99,912

*) in verdünnter Salzsäure unlöslicher Rückstand, bestehend aus Chlorit, Magnetkies, Schwefelkies, Fragmenten von glasigem Quarz.

Ein als metamorphisch bezeichneter zuckerkörniger Kalkstein, welcher zusammen mit Glimmer-Schiefer auf Granit am Gweedore-Flufs vorkommt, ist durch ein in ihm zerstreutes grünes Mineral grünlich gefärbt, enthält auch noch andere Einschlüsse. Die Analyse ergab:

CaO, CO_2	MgO, CO_2	Al_2O_3 u. Fe_2O_3	X*)	Summe
75,250	0,610	0,512	23,360	99,732

*) In verdünnter Salzsäure Unlösliches, enthaltend 17,16 Granat, Idokras und grünes Mineral, 6,03 amorphe Kieselsäure, 0,17 Thonerde.

Das grüne Mineral, unter der Lupe ausgelesen, ergab :

CaO	MgO	FeO	Al_2O_3	SiO_3	HO
26,183	8,825	10,576	3,750	49,641	1,025

Verschiedene Kalk-Gesteine.

Th. Armbrust (1) fand in der bei Hemmoor nordwestlich von Warstade, Amts Osten im Hannover'schen, auftretenden Kreide :

CaO, CO_2	SiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3 u. MgO	Summe
98,628	1,168	0,468	Spuren	100,254

E. Dannenberg (2) fand in Mergel aus der Gegend von Weyhers (Rhön) 30,4 pC. in Salzsäure Lösliches (*A*) und 69,6 darin Unlösliches (*B*), und bei der Analyse beider Theile :

	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Alkalien	SO_3	CO_2	SiO_3	Summe
A :	41,68	19,81	12,36	4,84	Spur	Spur	22,80	—	101,49
B :	21,63	7,47	6,46	3,54	—	—	—	53,00	102,10

Phipson (3) erhielt bei der Analyse eines Gesteins neuester Bildung von der Küste Flanderns :

HO u. org. Subst.	Sand	Thon	CaO, CO_2	Fe_2O_3	X *)
2,5	57,0	6,4	30,8	1,6	1,7

*) Kohlens. Magnesia, phosphors. Kalk, Thonerde und Verlust.

Er hebt hervor, eine wie grofse Menge anderer Substanzen der kohlens. Kalk auch hier zusammenkittet, und erinnert an die Sandkalk-Krystalle von Fontainebleau, in welchen, wie er mittheilt, bei einer unter Pisani's Leitung ausgeführten Analyse 30 pC. kohlens. Kalk und 63 pC. Sand gefunden wurden (4).

Mène (5) hat Untersuchungen veröffentlicht über Kalk- u. a. Gesteine des s. g. schwarzen Berges zwischen Cabardès und Saint-Pont im Dep. d. Aude, Tournaire (6) über Kalksteine von verschiedenen Localitäten Frankreichs.

---

(1) Jahrb. Min. 1860, 221. — (2) Zeitschr. Pharm. 1860, 51. — (3) Rep. 29. Br. Assoc., Not. and Abstracts 77 ; Compt. rend. LI, 420. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1222 ; f. 1853, 847. — (5) Instit. 1860, 228. — (6) Ann. min. [5] XVII, 60 ff.

Emanationen.

Reichardt (1) giebt für die Zusammensetzung zweier Proben der Gase, welche den bunten Salzen (Carnallit, Tachhydrit u. a.) im Salzbergwerk Stafsfurth bei Magdeburg entströmen, folgende Zahlen :

I :	8,26 C_2H_4;	2,48 H;	68,33 N;	20,93 O (Vol.-pC.)
II :	8,46 „	3,07 „	70,77 „	17,70 „

Einige Wahrnehmungen an den Fumarolen der Soufrière auf Guadeloupe hat Damour (2) mitgetheilt.

Meerwasser.

C. Knauss (3) analysirte das Wasser des weifsen Meeres. Das bei Nonoxa geschöpfte Wasser ergab das spec. Gew. 1,0167 bei 16° und in 10000 Th.:

NaCl	MgCl	MgBr*)	MgO,SO_3	CaO,SO_3	CaO,CO_2	Fe_2O_3 u. Al_2O_3	SiO_3	Summe†)
178,182	16,312	0,455	0,484	23,510	0,110	0,254	0,064	219,371

*) mit MgJ. — †) direct bestimmt wurde der Abdampfrückstand (nach dem Trocknen bei 160°) zu 2,2351 pC. des Meerwassers.

Quell-, Brunnen- und Flufswasser. Deutsche.

G. Bauck (4) analysirte die Salzsoolen von *Colberg*, *A* die Salinensoole, *B* die Zillenbergsoole, *C* die Marktsoole. E. Lenssen (5) analysirte *D* das Wasser der Soolquelle *Egestorffshall* in der Nähe von Badenstedt, Amts Linden in Hannover. Für 10000 Th. Soole wurden gefunden :

(1) Arch. Pharm. [2] CIII, 347. — (2) Compt. rend. LI, 561. — (3) N. Petersb. Acad. Bull. II, 309. — (4) In der S. 634 angef. Schrift. — (5) J. pr. Chem. LXXX, 407; Chem. Centr. 1860, 960.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Deutsche.

	A	B	C	D
Spec. Gew.	1,03838	1,03469	1,02846	1,2083
Chlorkalium	2,241	2,308	1,993	36,2800
Chlornatrium	436,369	398,334	380,034	2532,4226
Chlorammonium	0,648	0,320	0,762	—
Chlorcalcium	43,795	37,712	28,779	—
Chlormagnesium	21,347	18,212	14,181	14,8022
Manganchlorür	0,044	—	—	—
Eisenchlorür	1,916	—	—	—
Bromnatrium	0,406	0,488	0,486	—
Brommagnesium	—	—	—	0,1847
Kohlens. Kalk	0,300	1,451	1,710	—
„ Magnesia	0,134	0,309	0,319	—
„ Manganoxydul	0,019	0,004	0,008	—
„ Eisenoxydul	0,855	0,040	0,304	0,1172 *)
Schwefels. Kalk	2,196	3,465	3,157	28,7620
„ Magnesia	—	—	—	42,6385
Kieselsäure	0,096	0,089	0,062	—
Thonerde	0,011	0,008	0,006	—
Summe dieser Bestandtheile	510,377	462,740	381,701	2655,2072
Abdampfrückstand, direct bestimmt	512,418	458,698	381,198	?

*) Zweifach-kohlens. Eisenoxydul.

In *A*, *B* und *C* sind auch enthalten Spuren von Jodnatrium, bors. Natron, Chlorlithium, schwefels. Strontian, phosphors. Thonerde, Kupfer, Arsen und organischer Substanz; in *D* Spuren von organischer Substanz, Phosphorsäure, Borsäure, Salpetersäure, zweifach-kohlens. Kalk.

W. von der Marck (1) veröffentlichte Untersuchungen über die *Hermannsborner* Mineralquellen (bei *Pömbsen*, Kreis Höxter im Regierungsbezirk Minden) und ihre Entstehung; er fand für 1000 Grm. Wasser *A* des Stahlbrunnens, *B* des Sauerbrunnens (unter freier Kohlensäure ist auch die zur Bildung zweifach-saurer Salze nöthige begriffen, und die Menge derselben auch, für Quellentemperatur und Normal-Barometerstand, in Cubikcentimetern angegeben) :

(1) Arch. Pharm. [2] CII, 1; im Ausz. Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IX, 161; Chem. Centr. 1860, 485; Zeitschr. Chem. Pharm. 1860, 170.

Quell-, Brunnen- u. Flußwasser. Deutsche.

	A	B
Temp.	11°,4	12°,1
Spec. Gew.	1,0022	1,0011
Schwefels. Kali	0,00519	—
" Natron	0,03744	0,0321
" Magnesia	0,24227	0,0294
" Kalk	0,45655	0,0283
Chlornatrium	0,00660	0,0076
Kohlens. Kalk	0,50016	0,2061
" Magnesia	0,00300	0,0129
" Manganoxydul	0,00699	0,0032
" Eisenoxydul	0,05177	0,0108
Thonerde	0,00676	—
Kieselsäure	0,04870	0,0352
Organische Substanz	0,01237	0,0067
Summe dieser Bestandtheile	1,37780	0,3728
Abdampfrückstand, direct best.	1,4289	0,3938
Freie Kohlensäure	2,69960 (1425 CC.)	2,5333 (1291 CC.)

Die in den Quellen aufsteigenden Gase enthalten 99 Vol.-Procente Kohlensäure.

In 16 Unzen = 7680 Gran des Mineralwassers von *Driburg* sind nach Wiggers (1) enthalten :

2f.-kohlens. Eisenoxydul	0,786202 Gr.	Salpeters. Natron	0,004838 Gr.
" " Manganoxydul	0,109440 "	Chlornatrium	0,698266 "
" " Kalk	14,891136 "	Chlorlithium	0,018969 "
" " Magnesia	0,530534 "	Kieselsäure	0,023424 "
Schwefels. Kali	0,082253 "	Thonerde	0,001920 "
" " Natron	7,958861 "	Arsenige Säure	0,000296 "
" " Magnesia	4,781031 "	Schwefelwasserstoff	0,000296 "
" " Kalk	10,157184 "	Freie Kohlensäure	17,134811 "
			(= 28,5 P. C. Z.)

Und in 100 Theilen des Eisenocher-Absatzes :

Fe_2O_3	AsO_3	Mn_2O_3	CaO, CO_2	MgO, CO_2	SiO_2	Al_2O_3	Cu, Bi, Sb	X*)	HO
45,800	0,035	0,067	20,231	1,909	0,432	0,067	0,001	15,500	15,958

*) Thon und Sand.

Fresenius (2) untersuchte die Mineralquellen zu *Wildungen* im Waldeck'schen, *A* die Georg-Victor-Quelle (Stadt- oder Sauerbrunnen), *B* die Badequelle, *C* die

(1) Arch. Pharm. [2] CII, 215. — (2) J. pr. Chem. LXXIX, 385; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 773; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 84.

Helenen-Quelle (Salzbrunnen), *D* die Stahlquelle (Brückenbrunnen), *E* den Thalbrunnen. Die folgende Zusammenstellung giebt die in 1000 Th. Wasser enthaltenen Bestandtheile, die halbfreie (zur Bildung zweifach-kohlens. Salze erforderliche) und die freie Kohlensäure auch (in den eingeklammerten Zahlen) in Cubikcentimetern, bei der Quellentemperatur und Normalbarometerstand, für 1 Liter Wasser.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Deutsche.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*
Temp.	10°,4	10°,2	11°,5	9°,9	9°,4
Spec. Gew.	1,00143	1,00176	1,00401	1,00051	1,00105
Schwefels. Kali	0,010888	0,016354	0,027837	0,007104	0,007730
„ Natron	0,068745	0,064113	0,013966	0,005701	0,015973
„ Kalk	—	—	—	0,010086	0,008791
Chlornatrium	0,007765	0,007402	1,043790	0,007034	0,007682
Kohlens. Natron	0,045460	0,094750	0,597557	—	—
„ Eisenoxydul	0,015241	0,020235	0,013573	0,055250	0,028726
„ Manganoxydul	0,001861	0,001634	0,000937	0,006548	0,010832
„ Kalk	0,494750	0,630357	0,881930	0,089044	0,392107
„ Magnesia	0,351477	0,431865	0,895000	0,118236	0,267015
„ Baryt	0,000253	0,000249	0,000571	—	—
Kieselsäure	0,019580	0,021380	0,031060	0,011018	0,009620
Summe d. Bestandth.	1,016020	1,288339	3,506221	0,310021	0,748476
Kohlens. Ammoniak	0,001039	0,001039	0,005093	—	—
Halbfreie Kohlensäure	0,427601 (225,4cc)	0,551732 (291,0cc)	1,112870 (590,4cc)	0,124561 (65,2cc)	0,327410 (172,2cc)
Freie Kohlensäure	2,508788 (1322,2cc)	2,437476 (1284,8cc)	2,546290 (1351,2cc)	2,352848 (1237,9cc)	2,009280 (1055,2cc)

Die Wildunger Quellen *A* und *B* enthalten auch Spuren von phosphors. Natron, bors. Natron, Bromnatrium, salpeters. Natron, kohlens. Strontian, Thonerde, organischen Substanzen und Schwefelwasserstoff, *C* aufserdem auch kohlens. Lithion; für *D* und *E* sind die in unbestimmbaren Mengen enthaltenen Bestandtheile noch nicht ermittelt. Das den Quellen entströmende Gas enthält in 1000 Vol. bei *A* 993,52 CO_2, 5,82 N, 0,66 O, bei *B* 996,3 CO_2 und 3,7 N u. O, bei *C* 905 bis 920 CO_2, ist bei *D* fast reine Kohlensäure, enthält bei *E* 992,3 CO_2.

Fehling (1) analysirte das Wasser mehrerer der warmen Quellen zu *Wildbad* in Württemberg; er fand für

(1) Württemberg. naturwissensch. Jahreshefte, XVI. Jahrgang, 106; im Ausz. N. Jahrb. Pharm. XIV, 295.

Quell-, Brunnen u. Flusswasser. Deutsche.

eine gröſsere Anzahl der dortigen Quellen, daſs der Salzgehalt derselben übereinstimmend zwischen 56 und 57, der Chlornatriumgehalt durchweg nahezu 24 für 100000 Th. Wasser beträgt; specieller analysirt wurde das Wasser *A* der Trinkquelle Nr. 10 in der Trinkhalle, *B* der Quelle Nr. 19 im Katherinenbad, *C* Wasser aus 10 verschiedenen Quellen gemischt. Fehling analysirte ferner (1) das Wasser mehrerer Mineralquellen zu *Teinach* in Württemberg, namentlich der Hirschquelle *D*, der Bachquelle *E* und der Dintenquelle *F*. Es ist im Folgenden angegeben der Gehalt von 100000 Th. Wasser an festen Bestandtheilen und an s. g. freier (inclus. der zur Bildung zweifach-saurer Salze nöthigen) Kohlensäure, für letztere auch durch die eingeklammerten Zahlen das Volum in CC. für 1 Liter Wasser bei der Quellentemperatur und dem mittleren Barometerstand (für Wildbad 721mm, für Teinach 724mm).

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
Temperatur	34°,5	39°,5	36°	9°,0	9°.8	11°,7
Spec. Gew.	1,000643	1,000682	1,000550	1,00216	1,00237	1,000071
Kohlens. Kalk	9,614	9,780	9,880	67,465	71,569	3,953
„ Magnesia	1,031	1,031	1,016	21,948	18,205	1,560
„ Natron	10,908	9,606	9,588	38,665	59,720	1,017
„ Eisenoxydul	0,037	0,038	0,036	0,235	0,766	1,763
„ Manganoxydul	—	—	—	—	0,116	—
Thonerde	0,055	0,059	0,070	0,126	Spur	0,071
Schwefels. Natron	3,802	4,151	4,034	14,402	14,450	0,203
„ Kali	1,414	1,402	1,435	2,000	3,246	1,476
Chlornatrium	23,548	24,694	24,269	5,376	7,390	0,487
Kieselsäure	6,252	6,206	6,304	5,454	5,770	1,050
Summe dieser Bestandtheile	56,656	56,967	56,632	151,671	181,232	11,580
Abdampfrückstand, direct bestimmt	56,580	56,497	56,602	151,212	180,969	11,478
Freie Kohlensäure	12,661 (76,1cc)	11,313 (69,0cc)	11,877 (71,7cc)	248,670 (1373,5cc)	277,945 (1589,6cc)	9,797 (54,5cc)

(1) Württemberg. naturwissensch. Jahreshefte, XVI. Jahrgang, 129; im Ausz. N. Jahrb. Pharm. XIV, 286.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Deutsche.

Das Wildbader Wasser enthält auch unbestimmbare Mengen von organischer Substanz, Salpetersäure, Borsäure, Phosphorsäure, arseniger Säure, Ammoniak, Lithion, Baryt, Strontian, Manganoxydul und Zinn. Die in verschiedenen Quellen aufsteigenden Gase enthalten vorwaltend (über 95 Vol.-pC.) Stickstoff, aufserdem Sauerstoff und Kohlensäure. — In den Wassern der Teinacher Quellen wurden auch noch gefunden unbestimmbare Mengen von organischer Substanz, arseniger Säure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Borsäure, Fluor, Kupfer, Zinn, Blei, Antimon, Mangan, Lithion, Ammoniak, Strontian, Baryt (namentlich alle diese Körper in dem Wasser und Sinter der Dintenquelle). Noch wurde bestimmt für das Wasser (100000 Th. resp. 1 Liter) :

	Temp.	Sp. Gew.	Kohlens. Eisenoxydul	Gesammte Salze	Freie Kohlensäure
d. Wiesenquelle	10°,4	1,00235	1,870	180,797	285,168 (1583,0 CC.)
d. Dächleinsquelle	9°,7	1,00136	0,145	101,83	199,220 (1102,1 „

Die im Wasser aufsteigenden Gase sind bei *D* fast sauerstofffrei und enthalten 83,1-85,3 (Vol.-pC.) CO_2 auf 16,9-14,6 N, sind bei *E* fast sauerstofffrei und 89,5-91,3; CO_2 auf 10,5-8,7 N enthaltend, bei der Wiesenquelle 95,9 CO_2, 2,7 N und 1,4 O enthaltend.

J. J. Pohl (1) fand in 1000 Th. des Wassers des *Iser*-Flusses in Böhmen (geschöpft bei Cosmanos; spec. Gew. des Wassers 1,00037) :

NaCl	CaO, CO_2	CaO, SO_3	MgCl	Org. Subst.	Summe
0,00387	0,07955	0,01457	0,00133	0,01392	0,11324

(direct gefundener Abdampfrückstand : 0,11067); das Wasser enthält auch Spuren von kohlens. Ammoniak, phosphors. Thonerde, kohlens. Eisenoxydul und Kieselsäure.

Einer von Schrötter (2) veröffentlichten Abhandlung über die chemische Beschaffenheit einiger Producte aus der Saline zu *Hallstatt* in Oberösterreich, wo durch Auslaugen des Haselgebirges in Wehren Soole gewonnen und diese versotten wird, entnehmen wir die Analysen *A* (von Simic und J. Wolf) der aus mehreren Wehren zusammenfliefsenden, September 1858 versottenen Soole, *B* (von Teirich) der Soole aus der Johann-Michaël-Veiten-Wehre mit continuirlicher Wässerung, *C* (von J. Forstner) der Soole aus der Schlahammer Wehre. Für 100 Th. Soole wurden gefunden :

(1) J. pr. Chem. LXXXI, 58. — (2) Wien. Acad. Ber. XLI, 824; im Ausz. Chem. Centr. 1861, 41.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Deutsche.

Spec. Gew.	*A* 1,202	*B* 1,208	*C* ?
Chlornatrium	25,526	25,226	27,075
Chlormagnesium	0,494	0,685	0,661
Brommagnesium	0,016	0,021	0,021
Schwefels. Kali	0,462	0,329	0,637
„ Natron	0,325	0,996	—
„ Kalk	0,340	0,235	0,289
Summe dieser Bestandtheile	27,163	27,492	28,683
Abdampfrückstand, direct bestimmt	27,22	27,226	27,02

Bezüglich der Zusammensetzung des aus der Soole *A* ersottenen Salzes, der Mutterlauge und des Pfannensteins verweisen wir auf die Abhandlung.

C. Bohn (1) fand in dem im Mineralwasser von *Gastein* absorbirten, durch Kochen austreibbaren Gas 4,1 Volum-pC. Kohlensäure, in dem kohlensäurefreien Reste 16,3 pC. Sauerstoff und 83,7 Stickstoff; er betrachtet das Gasteiner Wasser, wie es dem Berg entspringt, als hinsichtlich des Gasgehaltes nicht wesentlich von anderem Quellwasser verschieden. Die Leitfähigkeit des Gasteiner Wassers für Electricität fand Bohn gröfser als die des destillirten Wassers, aber kleiner als z. B. die des Isar-Wassers, die spec. Wärme nicht merklich von der des reinen Wassers verschieden.

10000 Th. des Wassers des Franz-Joseph-Bades *Tüffer* in Süd-Steiermark (sp. Gew. 1,000338) enthalten nach Th. Wertheim (2):

2f.-kohlens. Kalk . . .	1,72669	Schwefels. Kali . . .	0,06502
„ „ Magnesia .	0,90251	„ Magnesia . .	0,51641
„ „ Natron . .	0,43329	Thonerde	0,02899
„ „ Eisenoxydul	0,05695	Kieselsäure	0,21490
Chlornatrium	0,07425	Phosphorsäure	Spur

Summe der festen Bestandtheile = 4,01904 (Abdampfrückstand direct gefunden = 2,949); freie Kohlensäure = 0,61175.

(1) Henle u. Pfeufer's Zeitschr. f. rat. Med. [3] VIII, 231. — (2) Wien. Acad. Ber. XLII, 479; im Ausz. Rép. chim. pure III, 131.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Schweizerische.

Bolley und **Schulz** (1) untersuchten das Mineralwasser von *Schimberg* im Entlibuch, Canton Luzern. Sie fanden für 10000 Grm. Wasser (Temperatur 11°; spec. Gew. 1,00166) :

NaO,CO_2	CaO,CO_2	MgO,CO_2	NaCl	KO,SO_3	NaS	SiO_3	Fe_2O_3 u. Al_2O_3	Org. Subst.
4,5171	0,0716	0,0853	0,0759	0,0876	0,3021	0,0490	0,0197	0,1830,

zusammen 5,3913 (Abdampfrückstand bei 110° getr. = 5,6100 gefunden), ferner 1,7796 (= 898,2 CC. bei 0°) halbfreie Kohlensäure und 0,0488 (= 31,9 CC.) Schwefelwasserstoff.

Italiänische.

Planta (2) untersuchte die Heilquellen von *Bormio* (*Worms*) im Veltliner-Thale. Diese haben die Temperatur = 39°, das spec. Gew. = 1,00103 und sämmtlich gleiche Zusammensetzung. Die speciellere Analyse der Quelle A ergab für 1000 Grm. Wasser (die freie und halbfreie Kohlensäure auch in CC. für Quellentemperatur und Normal-Druck berechnet) :

Chlornatrium	0,0112	Kohlens. Kalk . . .	0,1735
Schwefels. Natron . .	0,0604	„ Eisenoxydul .	0,0025
„ Kali . . .	0,0181	„ Manganoxydul	0,0014
„ Magnesia .	0,2520	Summe dieser Bestandth.	1,0261
„ Kalk . . .	0,4863	Abdampfrückstand, direct bestimmt . . .	0,9996
Phosphors. Thonerde .	0,00004		
Kieselsäure	0,0207	Freie u. halbfreie Kohlensäure	0,0474 (24,6cc)

Bizio (3) untersuchte das Wasser der St.-Gotthards-Quelle in *Ceneda*, Provinz Treviso, und fand für 10000 Th. dieses Wassers (spec. Gew. = 1,00456) :

KCl	0,4911	MgO, CO_2	2,7686
NH_4Cl	0,5850	FeO, CO_2	0,0220
NaCl	48,3347	KO, SO_3	0,1605
CaCl	2,6829	SiO_3	0,0962
CaBr	0,2654	Al_2O_3	0,0371
MgBr	0,5822	Org. Subst.	0,7490
MgJ	0,4413	Summe	57,1660,

(1) Aus d. Vierteljahrsschr. d. Zürcher naturforsch. Gesellsch. IV, 99 in Kenngott's Uebersicht d. Resultate mineralog. Forschungen im Jahre 1859, 7. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXV, 330; Chem. Centr. 1860, 1010. — (3) Wien. Acad. Ber. XLI, 335; im Ausz. Rép. chim. pure II, 390.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Italiänische.

ferner 0,0142 Schwefelwasserstoff, 1,4588 halbfreie und 0,4825 freie Kohlensäure. Der Abdampfrückstand betrug direct bestimmt 57,2892. In diesem Wasser sind auch enthalten Spuren von bors. Natron, schwefels. Strontian, phosphors. Thonerde, kohlens. Manganoxydul und kohlens. Kupferoxyd.

Bizio bespricht noch eine von O. Ferrario (1) veröffentlichte Analyse des Mineralwassers von *Sales* in Piemont, für welches der Letztere angegeben hatte das spec. Gew. 1,075 und in 10000 Th. gefunden zu haben 705 Th. fester Bestandtheile, speciell :

CO_2	2,3560	Br	7,0000	Ca	9,1785
SH	0,2592	J	26,0000	Mg	13,4838
SO_3	0,5155	Cl	394,8433	Na	232,5025
SiO_2	1,5000	Fe	1,5000	K	0,5007
		NH_3	0,7057	Org. Subst.	5,7500

Bizio erörtert die Zweifel, welchen diese Untersuchung Raum läfst; er selbst fand für das Mineralwasser von Sales das spec. Gew. 1,0432 und für 10000 Th. des Wassers 582,1668 Abdampfrückstand, speciell (eine vollständige Analyse wurde nicht beabsichtigt) :

Cl	J	Br	SiO_3	Al_2O_3 u. Fe_2O_3	CaO	MgO
358,7678	0,2884	1,3793	0,0421	0,0958	28,3450	23,7920

Französische.

In 100 Th. des sich aus dem Mineralwasser von *Saint-Nectaire* absetzenden (lufttrockenen) ockerartigen Niederschlags fand A. Terreil (2) :

CaO, CO_2	MgO, CO_2	Fe_2O_3, AsO_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_3*)	X**)	HO	Summe
36,50	7,60	4,57	17,59	4,12	4,52	14,11	10,85	99,86

*) Lösliche Kieselsäure. — **) Quarziges Gestein und Glimmer. — In dem Niederschlag wurden auch gefunden Spuren von kohlens. Baryt, kohlens. Alkalien, Chloralkalimetallen und stickstoffhaltiger organischer Substanz.

Als die Resultate ihrer Untersuchung des Mineralwassers von *Blèville* (Temperatur 11°; spec. Gew. 1,0012) geben E. Marchand und E. Leudet (3) für 1 Kilogrm. desselben an :

(1) Memorie del R. Istituto lombardo ; Milano 1859, VII, 421. — (2) Bull. soc. chim., séance du 24 Février 1860. — (3) J. pharm. [3] XXXVII, 328.

FeO, SO_3	0,2179	Grm.	Al_2O_3, PO_5	0,0022	Grm.
MnO, SO_3	0,0178	„	CaO, Al_2O_3, 4 SiO_3	0,0493	„
Al_2O_3, 3 SO_3	0,0031	„	NaJ	0,0005	„
Al_2O_3, NH_4O, 4 SO_3	0,0151	„	NaBr	0,0008	„
Al_2O_3, KO, 4 SO_3	0,0145	„	MgCl	0,1021	„
MgO, SO_3	0,3153	„	LiCl	0,0007	„
CaO, SO_3	0,9481	„	NaCl	0,0432	„
CaO, 2 CO_2	0,0190	„	Bitum. Subst.	0,0104	„

im Ganzen 1,7484 Grm. fixe Bestandtheile (direct gefunden 1,7520) und 0,2427 Grm. freie Kohlensäure, 159 CC. entsprechend; ferner Spuren von Fluorcalcium, Quellsäure, Kupfer und Arsen.

Nach Béchamp (1) enthält das Mineralwasser von *Balaruc* Kupfer, in 10 Liter etwas über 4 Milligrm. Kupferoxyd; auch das Mineralwasser von *Bourbonne* enthalte Spuren von Kupfer.

A. Moitessier (2) hat eine neuerdings etwa 2 Kilometer nördlich von *Montpellier* entdeckte warme Quelle untersucht. Die Temperatur derselben ist 35°; das Wasser enthalte (für 1 Liter, in Grm.?) :

2 f.-kohlens. Kali	0,0862	Schwefels. Kalk	0,3772
„ „ Natron	0,0075	Chlornatrium	0,2793
„ „ Kalk	0,6182	Arsens. Natron	0,0004
„ „ Magnesia	0,2589	Kieselsäure	0,0110
„ „ Eisenoxydul	0,0044	Thonerde	0,0030

im Ganzen 1,6461 feste Bestandtheile, auch Spuren von phosphors. und bors. Natron.

L. Grandeau (3) untersuchte das Mineralwasser von *Pont-à-Mousson* im Dep. d. Meurthe (Temperatur 11°; spec. Gew. 1,001). Er fand für 1 Liter desselben :

Kohlens. Kalk	0,4885	Thonerde	0,0408
„ Magnesia	0,0260	Schwefels. Magnesia	1,8317
Eisenoxyd	0,0182	Chlornatrium	0,3892
Kieselsäure	0,0092	Chlorkalium	0,0152
Schwefels. Kalk	1,0477	Summe dieser Bestandth.	3,8615

Moissenet (4) untersuchte das Mineralwasser von *Royat* im Arrondissement von Clermont-Ferrand (*A*); ferner

(1) Compt. rend. LI, 218; J. pharm. [3] XXXVIII, 193. — (2) Compt. rend. LI, 636. — (3) Ann. ch. phys. [3] LX, 479. — (4) Ann. min. [5] XVII, 7 ff.

Quell-, Brunnen- u. Flusswasser. Französische.

das Mineralwasser zu *Sylvanès* im Arrondissement von Saint-Affrique (Dep. d. Aveyron), und zwar die Source des Moines (*B*), die Source des Petites-Baignoires (*C*), die Source des Petites-Eaux (*D*) und die Source des Bains-Nouveaux (*E*); ferner das Mineralwasser von *Andabre* (*F*) bei Camarès (Dep. d. Aveyron); ferner das Mineralwasser von *Plombières,* und zwar die Source des Dames (*G*) und die Source ferrugineuse (*H*); ferner die Mineralwasser von *Contrexeville* (Dep. d. Vogesen), und zwar das Wasser aus dem Baud'schen Brunnen (*I*), aus dem Davignon'schen Brunnen (*K*), die Source du Vair (*L*), die Source des Bains (*M*), die Source du Pavillon (*N*) und die Source du Quai (*O*); endlich das Mineralwasser von *Vittel* bei Contrexeville, und zwar die Source Marie (*P*), die Source des Demoiselles (*Q*) und die Grande-Source (*R*). Es sind angegeben die Bestandtheile, wie auch der direct gefundene Abdampfrückstand (X) für 1 Liter Wasser in Grm.; bezüglich der Angaben über einzelne von den Absätzen, welche sich aus diesen Wassern abscheiden, müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*
SiO_3	0,0845	0,0275	0,0350	0,0400	0,0400	0,0150	0,0610	0,1000
Fe_2O_3	0,0328 (Fe₂O₃ + Al₂O₃)	Spur	Spur	Spur	Spur	—	Spur	Spur
Al_2O_3		0,0300	0,0750	0,0200	0,0200	—	0,0075	0,1433
CaO	0,3936	0,1400	0,1525	0,1550	0,1550	0,2750	0,0150	0,1166
MgO	0,2460	0,0080	0,0050	0,0475	0,0275	0,0787	0,0075	0,0200
NaO	1,3657	0,1625	0,1720	0,1930	0,2105	1,2096	0,0820	0,0326
KO	0,0283	—	—	—	—	—	0,0045	0,0173
ClH	1,0980	0,1644	0,1644	0,1644	0,1644	0,1030	0,0079	0,0077
SO_3	0,1176	0,0600	0,0610	0,0215	0,0225	0,4463	0,0498	0,2498
CO_2	2,4590	0,4810	0,4600	0,5040	0,4900	2,7090	0,0265[a] 0,0301[b]	0,0646[a] 0,0490[b]
Summe	5,8255	1,0734	1,1249	1,1454	1,1299	4,8366	0,2918	0,6009
X	3,80	0,640	0,665	0,695	0,685	3,22	0,2514	0,550

In *A* sind auch Spuren von Phosphorsäure, Jod und organischen Substanzen enthalten, im Ocker aus dem Wasser auch Spuren von Arsen und Jod. Für *B* bis *E* sind die Spuren Eisenoxyd in den Zahlen für die Thonerde mitbegriffen. Die Absätze aus diesen Wassern ergaben auch Spuren von Arsen. — In *F* finden sich auch Spuren or-

ganischer Substanz. — Bei *G* und *H* bedeutet *a* die freie und halbfreie, *b* die in den einfach-kohlens. Salzen enthaltene Kohlensäure.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Französische.

	I	*K*	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*	*Q*	*R*
SiO_3	0,02	0,03	0,04	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01
Fe_2O_3	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	Spur	Spur	Spur
Al_2O_3	—	—	—	—	—	—	Spur	Spur	Spur
CaO	0,60	0,30	0,08	0,74	0,99	0,76	0,46	0,46	0,49
MgO	0,01	0,02	0,03	0,05	0,04	0,05	0,08	0,05	0,08
NaO	0,22	0,15	Spur	0,31	0,32	0,08	0,19	0,18	0,16
ClH	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	0,16	0,13	0,11
SO_3	0,90	0,45	Spur	1,00	1,10	1,01	0,58	0,44	0,31
CO_2	0,13	?	?	0,38	0,34	0,30	0,34	0,26	0,32
Summe	2,10	?	?	2,51	2,83	2,23	1,83	1,58	1,48
X	1,97	1,15	0,22	2,14	2,58	1,98	1,50	1,36	1,26

Tournaire (1) untersuchte das Mineralwasser von *Roddes* bei Ambert. Er giebt an für 1 Liter :

SiO_3 u. Al_2O_3	NaO, $2CO_2$	NaCl	NaO, SO_3	CaO, $2CO_2$	MgO, $2CO_2$	FeO, $2CO_2$
0,165	0,041	0,001	Spur	0,023	0,011	0,050

Summe = 0,291 Grm. (der zum Rothglühen erhitzt gewesene Abdampfrückstand wog 0,246 Grm.); die Menge der freien Kohlensäure beträgt 0,853 Grm. oder 431 CC.

Derselbe untersuchte (2) das Mineralwasser von *Ceyssat* (Dep. d. Puy-de-Dôme); zwei Proben ergaben für 1 Liter :

CaO, $2CO_2$	MgO, $2CO_2$	MgO, SO_3	NaCl u. KCl	SiO_3 u. Al_2O_3	Summe
1,122	0,470	0,539	0,364	?	2,495 Grm.
1,006	0,583	0,492	0,311	0,055	2,447 „

und 1,785 Grm. oder 902 CC. freie Kohlensäure.

Englische.

F. A. Abel (3) fand in 1 Gallone (dem von 70000 Grains Wasser erfüllten Raum) eines Wassers aus den kohleführenden Schichten zu *Bradford Moor* in Yorkshire (spec. Gew. 1,00078) :

NaO, $2CO_2$	NaO, SO_3	NaCl	KO,SO_3	CaO, CO_2	MgO,CO_2	Org. Subst.
43,53	7,50	1,34	0,31	1,90	0,80	1,20 Grains,

ferner halbfreie Kohlensäure 1,25 Grains o. 2,6 E. C. Z. Der Abdampfrückstand wurde = 44,1 Grains gefunden; er enthält auch eine Spur phosphors. Kalk.

(1) Ann. min. [5] XVII, 65. — (2) Daselbst, 66. — (3) Phil. Mag. [4] XIX, 330; im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVI, 65.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Englische.

S. Muspratt (1) untersuchte das Wasser der Hauptquelle, welche die Kaltwasser-Heilanstalt zu *Ben Rhydding* an der Abdachung von Rombald's Moor in Yorkshire speist. In 1 Gallone des Wassers (Temperatur 5°,5; spec. Gew. 1,00129) sind nach ihm enthalten :

Chlornatrium	Schwefels. Kalk	Schwefels. Natron	Kiesels. Kali	Summe
0,914	2,295	0,511	1,315	5,035 Grains,

aufser geringen Spuren von kohlens. Kalk, kohlens. Magnesia und Chlormagnesium.

A. W. Hofmann (2) untersuchte das Salzwasser von *Christian Malford* bei Chippenham (Temperatur 12°; spec. Gew. 1,006). 1000 Grm. enthalten :

CaO, SO_3	CaO, CO_2	CaCl	MgO, CO_2	MgCl	MgBr*)	FeO, CO_2	KCl	NaCl	SiO_3	Org. Subst.
0,4179	0,2314	0,2289	0,0050	0,4413	0,0096	0,0051	0,3800	6,0400	0,0148	0,0200

*) mit Spuren von MgJ.

zusammen 8,2940 Grm. feste Bestandtheile (Abdampfrückstand, direct bestimmt, = 8,2150 Grm.), und 104,6 CC. freie Kohlensäure. Der bei dem Schütteln des Wassers entweichenden Kohlensäure ist eine kleine Menge eines brennbaren Kohlenwasserstoffgases beigemischt.

Schwedische.

N. P. Hamberg (3) untersuchte die Heilquellen von *Ronneby* und zwar *A* das Wasser der Eckholtz-Quelle und *B* das der alten Quelle. Er fand für 10000 Th. Wasser :

	A	*B*
Temperatur	6°,1	6°,15
Spec. Gew.	1,00556	1,001596
Jodmagnesium	0,067944	0,005012
Brommagnesium	0,003693	0,000850
Chlormagnesium	0,950521	0,887155
Schwefels. Kali	0,267651	0,142184
„ Natron	1,389003	1,112856
„ Ammoniak	1,098900	0,716100
„ Magnesia	1,813282	0,323487
„ Kalk	4,701785	2,402491
„ Thonerde	15,038230	3,834603
„ Eisenoxydul	24,961140	3,282024
„ Manganoxydul	1,441949	0,282585
„ Kobaltoxydul	0,069660	0,008775
„ Nickeloxydul	0,070025	0,015735
Freie Schwefelsäure	1,052158	0,598919
Kieselsäure	0,962993	0,987781
Quell- und Quellsatzsäure	0,186100	0,026833
Harzigen Stoff	0,197300	0,156300
Summe dieser Bestandtheile	54,272336	14,783690
Abdampfrückstand, bei 170° getr.	61,16	15,23125

(1) Chem. News II, 242. — (2) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 80; Ann. Ch. Pharm. CXV, 288; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 1018. — (3) J. pr. Chem. LXXX, 385; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 955; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVII, 71.

Die untersuchten Wasser waren im Mai 1858 geschöpft. Im Mai 1859 ergab sich für *A* das spec. Gew. = 1,00852, der Abdampfrückstand für 10000 Th. Wasser = 93,48; für *B* im Juli 1859 das spec. Gew. = 1,00225. Also unterliegt die Zusammensetzung dieser Wasser bedeutenden Veränderungen. Uebrigens wurden in denselben noch Spuren von Salpetersäure, Phosphorsäure, Ameisensäure und Propionsäure gefunden; Zink, welches Berzelius darin gefunden hatte, war nicht nachzuweisen.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser.

Russische.

J. Hessel (1) untersuchte das Mineralwasser von *Szepetówka* in der Gegend von Zaslaw in Volhynien. Die Temperatur desselben ist = 6°, das spec. Gew. = 1,00065. Für 1000 Grm. Wasser wurden gefunden:

FeO, CO_2	MgO, CO_2	CaO, CO_2	SiO_3	NaCl	KCl	KO, SO_3	CaO, SO_3	NaO, CO_2
0,0704	0,0722	0,8842	0,0923	0,0247	0,0689	0,0414	0,1195	0,0114

zusammen 1,3800 (Abdampfrückstand bei 150° getr. = 1,3912), ferner freie Kohlensäure 0,9048 (= 467,7 CC. bei 6° u. 760^{mm} B. St.). Das Wasser enthält auch Spuren von phosphors. Thonerde, kohlens. Manganoxydul, Arsen, organischer Substanz und Schwefelwasserstoff, kein Jod.

C. Knauss (2) untersuchte die Salzsoolen von *Nonoxa* am weifsen Meere, *A* die des s. g. stärkeren Brunnens (spec. Gew. 1,0679), *B* des s. g. schwächeren Brunnens (spec. Gew. 1,0669). Für 100 Th. Soole wurden gefunden (3):

	NaCl	MgCl	CaCl	CaO, SO_3	CaO, CO_2	FeO, CO_2	Summe
A:	7,660	0,330	0,781	0,238	0,012	0,005	9,026 (9,318*)
B:	7,434	0,303	0,697	0,223	0,010	0,005	8,672 (8,754*)

*) Abdampfrückstand, direct bestimmt.

Nach Guillemin d. j. (4) sind enthalten in 1 Liter des Wassers aus dem *Dnieper* (geschöpft unterhalb der Wasserfälle?):

Kohlens. Kalk . . .	0,09156	Ulmins. Kalk	0,01570
Kohlens. Magnesia . .	0,03325	Salpeters. u. ulmins. Kali	0,02300
Schwefels. Kalk . . .	0,00442	Chlornatrium	0,01420
Phosphors. Kalk . . .	0,00400	Organische Substanzen .	0,04800

zusammen 0,18613 Grm. fester Bestandtheile, dazu noch 0,037 Liter halbfreier und veränderliche Mengen freier Kohlensäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXIII, 364; im Ausz. Chem. Centr. 1860, 489. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. II, 313. — (3) Die Mutterlauge ergab 0,179 pC. Brom; Jod liefs sich darin nicht mit Sicherheit erkennen. — (4) Bull. géol. [2] XVII, 234.

Meteoriten. Allgemeines.

In einer Abhandlung : Eine Leitform der Meteoriten, hat Haidinger (1) Abbildungen von zwei Exemplaren von Meteoriten, deren Oberfläche deutlich die Spuren einer der Perioden zeige, durch welche sie hindurchgegangen sind (des Durchgangs durch die Atmosphäre), gegeben, und zwar von einem Steine von Stannern in Mähren (gefallen 22. Mai 1808) und von dem von Grofs-Divina in Ungarn (24. Juli 1837). Wir müssen bezüglich der an diese Abbildungen geknüpften Erörterungen auf die Abhandlung verweisen, und können hier nur hervorheben, dafs sie sich anknüpfen an die Betrachtungen : Der Stein kommt fest aus dem aufserirdischen Raume; seine Geschwindigkeit ist die gröfste beim Eintritt in die Erdatmosphäre; er wird durch den Widerstand der Luft aufgehalten; die Feuerkugel bildet sich durch das Zusammendrücken der Luft und die nothwendig erfolgende Rotation des Steines; während dieses ersten Abschnittes der Bahn des Steins in der Atmosphäre bildet sich die Rinde durch rasches Abschmelzen, und den Schlufs dieses Abschnittes bezeichnet der Knall (die Explosion), indem der leere Raum innerhalb der Feuerkugel plötzlich von den umgebenden Luftschichten ausgefüllt wird. Haidinger spricht sich zugleich, daran festhaltend dafs die Massen der Meteoriten die Zustände wahrer Gebirgsarten erkennen lassen, gegen mehrere der von Reichenbach in den Abhandlungen, welche wir in den vorhergehenden Jahresberichten aufzählten, versuchten Betrachtungen aus.

Reichenbach (2) hat die mechanische Zusammensetzung der Meteoriten noch einmal ausführlich, und für viele einzelne Meteoriten die Details darlegend, besprochen, und die Resultate, zu welchen er gelangt, zusammengestellt. Es sind diese im Wesentlichen folgende. Die

(1) Wien. Acad. Ber. XL, 525; Anzeige der Abhandl. Instit. 1860, 192. — (2) Pogg. Ann. CXI, 353.

Allgemeines.

trümmer- und geschiebeartigen Einschlüsse in allen Meteoriten sind niemals mineralogisch-einfache Körper, sondern Gemenge von Mineralien, und selbst diese Mineralien zeigen nicht selten wiederum Einmengungen (Einschlüsse zweiten Grades). Die Bestandtheile und die Anordnung der Gemengtheile in den Einschlüssen sind in der Art dieselben wie in den umgebenden Massen der Meteoriten, dafs die Einschlüsse selbst als Meteoriten, aber als früher gebildete, zu betrachten sind. Es mufs lange vorher, ehe ein Meteorit, wie er jetzt auf die Erde fällt, gebildet wurde, eine Schöpfungsperiode gegeben haben, in welcher kleinere, feinere, aber zahlreichere Meteoritchen entstanden; die Einschlüsse in den zur Erde fallenden Massen sind ältere kleinere Meteoriten in jüngeren gröfseren Meteoriten.

Reichenbach hat noch (1) Betrachtungen über die Beziehungen zwischen Meteoriten und Sternschnuppen veröffentlicht. Er kommt zu der Ansicht, dafs stille Feuerkugeln und Sternschnuppen Nichts Anderes sind, als mehr oder minder kleine Meteoriten, welche brennend durch die Luft eilen und darin aufgehen, ehe sie in ihrem Falle den Erdboden erreichen.

Haidinger hat eine Reihe von Mittheilungen gemacht, welche das über den Fall einzelner Meteoriten und die Eigenschaften derselben Bekannte zusammenstellen und vervollständigen. So über den Meteoreisenfall bei Hraschina bei Agram (26. Mai 1751) (2); ferner (3) über die Meteoritenfälle im Bokkefeld (Capland; 13. Oct. 1838), bei New-Concord (Ohio; 1. Mai 1860; vgl. S. 851 f.), Trenzano (bei Brescia; 12. Nov. 1856) und die Meteoreisen von Nebraska, vom Brazos in Texas (vgl. S. 850 f.) und vom Oregon; ferner über ostindische Meteoriten, nament-

(1) Pogg. Ann. CXI, 387. — (2) Wien. Acad. Ber. XXXIX, 519, im Anschlufs an seine frühere Mittheilung (Jahresber. f. 1859, 854). — (3) Wien. Acad. Ber. XLI, 568.

Allgemeines. lich über den von Shalka in Bangoorah (30. Nov. 1850) (1), über die von Allahabad (Futtehpore; 30 Nov. 1822), Pegu, Assam und Segowlee (6. März 1853) (2), und über die von Quenggouk bei Bassein in Pegu (27. December 1857) und Dhurmsala im Punjab (14. Juli 1860) (3); ferner (4) über den Meteorit von Saint-Denis-Westrem in Belgien; endlich (5) über ein bei Tula in Rufsland gefundenes, von Auerbach (6) als meteorisches erkanntes Eisen. — Ueber mehrere amerikanische Meteoriten hat C. U. Shepard (7) Mittheilungen gemacht, namentlich über das in Nebraska (an dem Missouri, zwischen Council Bluff und Fort Union) gefundene Meteoreisen, über das bei Forsyth, Taney-County in Missouri, gefundene Meteoreisen, über einen am 11. August 1859 bei Betlehem im Staat New-York gefallenen Meteorstein (8), über die am 1. Mai 1860 bei New-Concord (Ohio) gefallenen Steine (vgl. S. 851 f.) und über einen wahrscheinlich im Sommer 1857 in Independence-County (Jowa) stattgehabten Meteorfall. Wir besprechen im Folgenden nur diejenigen Meteoriten specieller, bezüglich deren chemische Untersuchungen vorliegen.

(1) Wien. Acad. Ber. XLI, 251; Chem. Centr. 1860, 835. Specielleres bezüglich dieses Meteorsteins vgl. S. 848; für andere ostindische Meteorite geben wir Haidinger's Beschreibung zugleich mit der in Aussicht gestellten chemischen Untersuchung Hauer's in einem späteren Bericht. — (2) Wien. Acad. Ber. XLI, 745; im Ausz. Instit. 1860, 422 u. 1861, 7. — (3) Wien. Acad. Ber. XLII, 301; im Ausz. Instit. 1861, 153. — (4) Wien. Acad. Ber. XLII, 9; im Ausz. Instit. 1861, 14. — (5) Wien. Acad. Ber. XLII, 507; im Ausz. Instit. 1861, 98. — (6) Bull. de la soc. des naturalistes de Moscou 1858, Nr. 1, 331. — (7) Sill. Am. J. [2] XXX, 204. — (8) Der Stein wurde, nach vorausgegangener starker Explosion, gegen ein Haus fallend gesehen; er war etwas kleiner als ein Taubenei. Das von Shepard untersuchte Fragment zeigte eine dicke schwarze, doch nur halbverglaste Rinde. Das Innere des Steins ist körnig, aus kleinen krystallinischen durchscheinenden graulich- oder grünlich-weifsen Theilchen bestehend, und von nickelhaltigem Eisen durchsetzt; auch Magnetkies findet sich darin. Shepard fand das spec. Gew. = 3,56.

Unter-suchung einzelner Meteoriten.

Abich (1) machte Mittheilung über einen Meteorstein, welcher am 24. März (alten Styls?) 1858 bei Petrowsk in der Nähe von Stawropol in Kaukasien gefallen ist (ein Augenzeuge bekundet, den Stein, nach vorausgegangenem explosionsartigem Knall, auf die Erde fallen gesehen zu haben). Der Stein hat eine unregelmäſsige flach-trapezoïdale Form mit grob abgerundeten Kanten; er ist etwa 132mm lang, 93mm breit, 66mm hoch; er ist von dunkler, schmutzig-olivengrüner Farbe; er zeigt auf der firniſsartig-glänzenden Oberfläche zahlreiche körnige stahlgrau-glänzende metallische Erhöhungen, auf Bruchflächen splitteriges Gefüge; auf polirten Schliffflächen stahlfarbige metallische Partikel in regelloser Vertheilung in einer aus feineren und gröberen, mehr rundlichen als eckigen Bestandtheilen zusammengefügten schwarzen, braunen, braungelben bis olivengrünen Grundmasse. In dieser Grundmasse unterschied Abich auſser Olivin noch Labrador oder Saussurit, dann kleine weiſsliche Krystallfragmente und eine metallische Schwefelverbindung. Verschiedene Stücke des Meteorsteins ergaben das spec. Gew. 3,48 bis 3,71, gepulvert nach dem Beseitigen des metallischen Theils mittelst des Magnets 3,23 bis 3,39; das durch den Magnet Ausziehbare zeigte das spec. Gew. 5,21. Das von den magnetischen Gemengtheilen befreite Steinpulver ergab bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure 54,10 pC. Zersetzbares und 45,89 unzersetzt Bleibendes. Das durch Salzsäure Zersetzbare hat nach Abich's Deutung seiner Analyse in 100 Th. die Zusammensetzung :

SiO_3	MgO	FeO*)	Fe	NiO**)	KO u. NaO	S	SnO_2	Summe
31,32	34,43	27,95	4,37	0,35	0,50	1,64	Spur	100,56;

*) nickelhaltig. — **) kupferhaltig.

Das bei der Einwirkung der Salzsäure unzersetzt Gebliebene :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	NaO	KO	NiO	Summe
47,44	9,97	10,72	21,33	5,10	2,18	0,97	1,21	98,92

(1) N. Petersb. Acad. Bull. II, 404, 433.

Unter-suchung einzelner Meteoriten.

Abich vermuthet, der letztere Theil möge aus 55,7 pC. nickeloxydulhaltigem Olivin und 44,3 labradorartigem Mineral bestehen. In dem Meteorstein als Ganzem wurden gefunden :

SiO_3	Al_2O_3	MgO	CaO	FeO	NiO*)	SnO_2	Fe	S	NaO	KO	Summe**)
33,16	4,22	29,24	1,20	18,59	3,81	1,10	4,32	1,60	1,40	0,60	99,24

*) kupferhaltig. — **) Es sind darin auch Spuren von Chlor, wohl auch Spuren von Mangan und Chrom enthalten.

Abich kommt bei seiner Berechnung dieser Zahlenresultate zu dem Ergebnifs, der Aërolith von Stawropol enthalte 45,65 Hyalosiderit (1), 23,04 Chrysolith, 18,13 Labrador, 2,95 Schwefeleisen, 10,25 Nickeleisen.

Der am 30. November 1850 bei Shalka in Bangoorah (Ostindien) gefallene, früher von Piddington (2) beschriebene Meteorstein besteht nach Haidinger's (3) Beschreibung aus mehr feinkörnigen, etwas weifslicheren, bimssteinartig aussehenden und aus dunkleren aschgrauen krystallinischen, grobkörnige Zusammensetzung und perlsteinartiges Aussehen zeigenden Theilen; letztere sind als kugelige Massen, die mehrere Zoll im Durchmesser haben, in den ersteren eingeschlossen, auch von denselben wie gangweise durchsetzt. Die dunkleren grobkörnigen Theile zeigen sich aus Individuen, die bis zu 2''' in jeder Richtung messen, zusammengesetzt; die einzelnen Körner sind aschgrau (zum Theil in Gelblichgrün neigend), bis an den Kanten durchscheinend, fettglänzend, spröde, von Härte 6,5 und dem spec. Gew. 3,412, sehr zerbrechlich in den breccienartig körnig zusammengesetzten Massen; ihre Form gehört dem rhombischen oder monoklinometrischen System an; sie zeigen nach zwei unter 80° zu einander geneigten Richtungen wenig vollkommene Spaltbarkeit (nach der einen Richtung deutlicher als nach der anderen); Zwil-

(1) Die von Walchner (Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. XXXIX, 65; Berzelius' Jahresber. IV, 157) untersuchte und benannte Varietät des Olivins vom Kaiserstuhl im Breisgau. — (2) Journ. of the Asiatic Soc. of Bengal f. 1852, XX, 299. — (3) An dem S. 846 angef. Ort.

lingsbildung scheint parallel einer Prismafläche stattzufinden. Haidinger bezeichnet diese die Hauptmasse des Meteorsteins bildende Substanz als *Piddingtonit*; C. v. Hauer fand in derselben :

Untersuchung einzelner Meteoriten.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Summe
57,66	Spur	20,65	1,53	19,00	98,84

In dieser aschgrauen Masse liegen kleine schwarze Körner von Chromeisenstein. Die Rinde des Meteorsteins ist sehr dünn, schwärzlichbraun, kaum etwas glänzend.

Bei weiteren Untersuchungen über den Meteorstein vom Bokkefeld im Capland (1) fand Wöhler (2) Folgendes. Es ist dieser Meteorit, ähnlich dem von Kaba in Ungarn (3), schwarz gefärbt durch amorphe Kohle, von welcher er etwa 2 pC. seines Gewichtes enthält. Er enthält gleich dem Meteorit von Kaba in sehr kleiner aber sicher nachweisbarer Menge eine organische Substanz, die sich wie Erdpech verhält, aus einer flüssigen und einer festen Substanz zu bestehen scheint, aus dem Meteorit durch wasserfreien Alkohol ausgezogen werden kann, beim Erhitzen sich unter Abscheidung von Kohle und Bildung eines Oeles von stark bituminösem Geruch zersetzt (derselbe Geruch tritt auf, wenn der Meteorit für sich in einem Rohre zersetzt wird). Der Meteorit enthält auch eine kleine Menge freien Schwefels, welcher zusammen mit der bituminösen Substanz durch Alkohol ausgezogen wird. Er enthält aufserdem 3 pC., wahrscheinlich an Eisen und Nickel, gebundenen Schwefel (die Verbindung kann weder Einfach-Schwefeleisen oder Magnetkies noch Schwefelkies sein, denn der Meteorit entwickelt einerseits mit Salzsäure keinen Schwefelwasserstoff und giebt andererseits in einer Röhre bis zum Glühen erhitzt keinen Schwefel aus; an der Luft erhitzt giebt er schweflige Säure

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 856. — (2) Wien. Acad. Ber. XLI, 565; Chem. Centr. 1860, 876; Rép. chim. pure III, 181. — (3) Jahresber. f. 1859, 855.

Untersuchung einzelner Meteoriten.

aus, brennt sich dabei in Folge der Bildung von Eisenoxyd hellbraun und enthält dann in ansehnlicher Menge mit Wasser ausziehbare schwefels. Magnesia). Er enthält 2,5 pC. metallisches Eisen, 1 pC. Nickel, Spuren von Kupfer und Phosphor, ferner etwas über 1 pC. Chromeisenstein; als Hauptbestandtheil enthält er das in den Meteoriten so gewöhnlich vorkommende durch Säuren zersetzbare, der Formel des Olivins entsprechend zusammengesetzte Silicat 3(MgO, FeO), SiO_3; er enthält nur zwischen 4 und 5 pC. durch Säuren nicht zersetzbare Silicate, wahrscheinlich bestehend aus einem Feldspath und einem Augit, deren Bestandtheile in diesem unlöslichen Theile nachgewiesen worden sind. Der Meteorit enthält jetzt selbst nach dem Trocknen bei 120° 10,5 pC. Wasser, welches erst bei 160° zu entweichen beginnt und erst bei Glühhitze vollständig weggeht; Wöhler hält es für wahrscheinlich, daſs der Meteorit erst nach seinem Fall auf die Erde dieses Wasser aufnahm. Dasselbe gilt auch von dem in dem Meteorit enthaltenen Ammoniak; bei der trockenen Destillation des Meteoriten geht Wasser über, welches bituminös riecht, durch ein Oel milchig getrübt ist und erheblich viel kohlens. Ammoniak enthält.

Ueber das von S. Evans auf dem Rogue-River-Berg, 40 amer. Meilen von Port-Orford im südwestlichen Theile von Oregon, gefundene Meteoreisen hat Jackson (1) Einiges mitgetheilt. Dieses Eisen bildet eine sich etwa 5 Fuſs hoch über den Boden erhebende Masse. Es enthält nach Jackson's Untersuchung etwa 10 pC. Nickel, etwas Schreibersit, in Höhlungen Olivinkrystalle.

Haidinger (2) veröffentlichte, nach Mittheilungen von Holmes, aus einer zu erwartenden Abhandlung Shumard's über das (jetzt in Austin in Texas auf-

(1) Compt. rend. L, 105; Instit. 1860, 72. Vgl. auch S. 845. — (2) Wien. Acad. Ber. XLI, 571.

Untersuchung einzelner Meteoriten.

bewahrte) Meteoreisen vom Flusse Brazos in Texas Folgendes. Die etwa 320 Pfund wiegende Masse ist länglich eiförmig, zusammengedrückt, mit unregelmäfsigen glatten seichten Vertiefungen; der gröfste Theil der Oberfläche sieht wie ölig aus; stellenweise findet sich eine dünne Rinde von Eisenoxyd. W. P. Riddell fand in dem zähen und hämmerbaren Eisen dieser Masse :

89,993 Fe; 10,007 Ni; Spur v. Co.

Wie Haidinger weiter mittheilt, hat Shumard noch eine ursprünglich 40 Pfund schwere Meteoreisenmasse nach Austin gebracht, welche in Denton-County in Texas gefunden war. Riddell fand dafür das spec. Gew. = 7,6698 und die Zusammensetzung :

94,02 Fe; 5,43 Ni; Spur v. Co; 0,33 Unlösl. (Summe = 99,78).

Ueber einen am 1. Mai 1860 bei New-Concord im Staate Ohio stattgehabten Meteorfall hat E. B. Andrews (1) Mittheilungen gemacht. Auf weite Strecken hin wurde im südöstlichen Theile von Ohio und dem nordwestlichen Theile von Virginien, bald nach Mittag, bei bewölktem Himmel, starkes Geräusch, wie von einer oder mehreren Explosionen, gehört; bei New-Concord wurden 32 sich mit mehrsecundigen Intervallen folgende Detonationen und dann ein während etwa 2 Minuten andauerndes, Kleingewehrfeuer ähnliches Geräusch vernommen, und hier fiel eine grofse Zahl von Steinen zum Boden. Die zuerst (20 oder 30 Minuten nach dem Fall) aufgenommenen Steine sollen nicht erheblich warm gewesen sein; der gröfste gefundene Stein wog 103 Pfund; etwa 30 Steine, im Gesammtgewicht von etwa 700 Pfund, wurden gesammelt. Ueber die von Südost nach Nordwest gerichtete Bahn des Meteors hat E. W. Evans (2) Untersuchungen veröffentlicht. Aussagen von Augenzeugen über den Fall der Steine (gröfsere Steine werden hier als warm und schweflig riechend geschildert) hat D. M. John-

(1) Sill. Am. J. [2] XXX, 103. — (2) Sill. Am. J. [2] XXX, 106.

Untersuchung einzelner Meteoriten.

son (1) mitgetheilt (dieser erwähnt auch des Wahrnehmens von Feuerkugeln am Himmel zur Zeit des Meteorfalls). Nach Andrews (welcher die Abbildungen mehrerer Steine giebt) zeigen die Steine eine schwarze Rinde und ist die innere Masse bläulichgrau und feldspathartig, mit glänzenden Punkten von nickelhaltigem Eisen. Nach Johnson ist die schwarze Rinde der Steine ein dünner wie durch Schmelzung entstandener Ueberzug, und in der bläulichweifsen inneren Masse lassen sich unter der Lupe unterscheiden ein schneeweifses und ein anderes weifses Mineral, metallische Körner, ein gelblichbraunes Mineral und schwarze Theilchen. Das spec. Gew. eines Stücks des Steins fand Johnson = 3,5417 und die Zusammensetzung :

SiO_2	FeO	MgO	Al_2O_3	CaO	Fe	Ni	S	Cr	P	HO	Summe
51,250	25,204	8,873	5,325	0,785	8,803	2,360	1,184	Spur	Spur	0,035	103,819

Nach C. U. Shepard (2) ist die Rinde dieser Steine von mittlerer Dicke, die Masse hauptsächlich (zu etwa $^2/_3$) aus Olivin bestehend, aufserdem weifse Theilchen von Chladnit, zahlreiche Punkte von nickelhaltigem Eisen, Flecken von Magnetkies und Körnchen von Chromeisenstein zeigend. J. L. Smith theilte zunächst (3) mit, dafs die Zusammensetzung dieser Steine der der Meteorite von Harrison-County in Indiana (4) sehr ähnlich zu sein scheine. Später (5) veröffentlichte Smith einen sehr vollständigen, die Zeugenaussagen enthaltenden Bericht bezüglich dieser, von ihm (nach dem Gebiet, in welchem sie fast alle fielen) als Meteoriten von Guernsey-County bezeichneten Steine; wir entnehmen diesem Bericht nur noch, dafs die Steine (deren Temperatur gleich nach dem Fall keine irgend erheblich hohe gewesen sein kann) alle sehr ähnliche minera-

(1) Sill. Am. J. [2] XXX, 109. Die Analyse auch Pogg. Ann. CXII, 493; hier auch eine durch Haidinger (vgl. auch S. 845) vermittelte Mittheilung Silliman's über diesen Meteorfall. — (2) In der S. 846 angef. Abhandl. — (3) Sill. Am. J. [2] XXX, 111. — (4) Jahresber. f. 1859, 857 f. — (5) Sill. Am. J. [2] XXXI, 87.

Untersuchung einzelner Meteoriten.

logische Zusammensetzung zeigen, und das bezüglich der letzteren Gefundene. Smith giebt für diese Steine im Allgemeinen an das spec. Gew. = 3,550, den Gehalt an nickelhaltigem Eisen zu 10,7 pC.; das mittelst des Magnets Ausgezogene ergab in 100 Th :

Fe	Ni	Co	Cu	P	S
87,011	12,360	0,421	*)	0,012	1,080

*) kleine, nicht bestimmte Menge. — Der Schwefel stammt von beigemengtem Magnetkies.

Die von nickelhaltigem Eisen durch Ausziehen desselben mittelst des Magnets befreite Masse zerfiel bei der Behandlung mit warmer verdünnter Salzsäure zu 63,7 pC. Zersetzbarem und 36,3 unzersetzt Bleibendem; sie ergab, als Ganzes analysirt, in 100 Th.:

SiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO	NaO u. KO	Mn
47,30	28,08	0,31	24,58	0,02	1,04	Spur

Smith betrachtet diese Steine als zusammengesetzt aus 10,690 pC. nickelhaltigem Eisen, 0,005 Schreibersit, 0,005 Magneteisen, 56,884 Olivin und 32,416 Augit.

J. L. Smith (1) untersuchte auch drei neue in Nord-Amerika gefundene Meteoreisen : *A* von Nelson-County in Kentucky (17″ lange, 15″ breite, 7″ dicke Masse, 161 Pfund schwer), *B* von Marshall-County in Kentucky (die Masse soll 15 Pfund schwer und von blätteriger Structur sein), *C* vom Jewel-Hill in Madison-County in Nord-Carolina (gegen 9 Pfund schwere, Chloreisen ausgebende Masse). Es wurde gefunden :

	Fe	Ni	Co	P	Cu	Summe
A :	93,10	6,11	0,41	0,05	Spur	99,67
B :	90,12	8,72	0,32	0,10	Spur	99,26
C :	91,12	7,82	0,43	0,08	Spur	99,45

Wöhler (2) hat die Resultate von Untersuchungen veröffentlicht, welche C. Martius mit einem Stück des Meteor-

(1) Sill. Am. J. [2] XXX, 240. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXV, 92; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXII, 319; Chem. Centr. 1860, 833; Rép. chim. pure III, 7.

Untersuchung einzelner Meteoriten.

eisens von Bemdegó bei Bahia in Brasilien ausgeführt hat (das Gewicht der ganzen Eisenmasse schätzten Spix und Martius d. ä., welche dieselbe bei ihrer Reise in Brasilien besichtigten, auf etwa 173 Centner). Das untersuchte Stück zeigt zackigen grofsblätterigen Bruch, fast die Härte des Stahls, das spec. Gew. 7,69; es ist passiv; es ist durchzogen von einem etwa kleinfingerdicken Stab von Schwefeleisen, wohl Magnetkies, zwischen welchem und dem umgebenden Metall sich Schreibersit, die Wandung des das Schwefeleisen enthaltenden Kanals auskleidend, findet. Bei dem Aetzen polirter Flächen zeigen sich, meist unregelmäfsig sich durchkreuzende, Figuren; an einzelnen Stellen treten schmale, unter bestimmten Winkeln in verschiedenen Richtungen sich schneidende Streifen von glänzendem blafsgelbem Schreibersit hervor, welche Verbindung hier in grofser Menge angehäuft ist. Die von Martius ausgeführte Analyse eines an Schreibersit armen Stückchens des Meteoreisens (*M*) ergab, verglichen mit den von Fikentscher (*F*) (1) und von Wollaston (*W*) (2) bei den Analysen desselben Eisens erhaltenen Resultaten :

	Fe	Ni u. Co	P	Schreibersit	Kohle u. weifses Mineral	Verlust
M :	88,485	8,589	0,531	0,374	0,072	1,949
F :	91,90	5,71	—	0,30	0,16	1,93
W :	96,1	3,9	—	—	—	—

Wöhler hebt hervor, dafs die Analysen desselben Meteoreisens bei dem ungleichen Verhältnifs der Gemengtheile an verschiedenen Stellen sehr differirende Resultate ergeben können.

Wöhler theilt noch (3) die Ergebnisse von Martius' Untersuchung eines mexicanischen Meteoreisens (4)

(1) Spix u. Martius' Reise in Brasilien II, 742. — (2) Phil. Trans. 1816, 282. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXV, 95; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXII, 320; Chem. Centr. 1860, 884; Rép. chim. pure III, 8. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1856, 915; f. 1857, 788; f. 1858, 811; f. 1859, 858.

mit, dessen Schnittflächen nach dem Poliren und Aetzen sehr schöne scharfe Figuren mit Einfassungsleisten von Schreibersit zeigen. Ein Stück der (nicht passiven) Eisenmasse ergab das spec. Gew. = 7,85 und die Zusammensetzung:

Untersuchung einzelner Meteoriten.

Fe	Ni u. Co	P	Schreibersit	Kohle u. weifses Mineral	Summe
89,22	9,51	0,20	0,06	0,24	99,23

Litteratur-Nachträge.

Die Untersuchung von		findet sich auch
Schrötter	S. 58	im Ausz. in Rép. chim. pure III, 210.
Erdmann	„ 62	im Ausz. in Rép. chim. pure III, 227.
Roscoe	„ 63	im Ausz. in N. Arch. ph. nat. XI, 157.
Landolt	„ 102	im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIII, 221; Rép. chim. pure III, 245.
Frankland	„ 107	im Ausz. Chem. Centr. 1861, 392.
Marignac	„ 134	im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIII, 201.
H. Rose	„ 148	ausführlicher Pogg. Ann. CXIII, 105, 292.
Kobell	„ 150	Phil. Mag. [4] XXI, 415.
Schiel	„ 224	Sill. Am. J. [2] XXXII, 48.
Martius	„ 230	im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 347.
Kekulé	„ 293	im Ausz. Ann. ch. phys. [3] LXII, 366.
Heintz	„ 314	im Ausz. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XVII, 24.
Mills	„ 348	Phil. Mag. [4] XXII, 73; im Ausz. Rép. chim. pure III, 269.
Griefs	„ 350	Phil. Mag. [4] XXII, 75; im Ausz. Rép. chim. pure III, 271.
A. W. Hofmann	„ 351	Phil. Mag. [4] XXI, 457.
P. W. Hofmann	„ 354	Phil. Mag. [4] XXII, 70.
Church u. Owen	„ 358	im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIII, 224.
Frankland u. Duppa	„ 386	Phil. Mag. [4] XXII, 64.
Berthelot u. Fleurieu	„ 401	J. pr. Chem. LXXXIII, 255.
Lea	„ 412	Phil. Mag. [4] XXI, 477.
Rossi	„ 418	J. pr. Chem. LXXXIII, 235.
Cannizzaro	„ 423	J. pr. Chem. LXXXIII, 229.
Cannizzaro	„ 425	J. pr. Chem. LXXXIII, 232.
Simpson	„ 432	Phil. Mag. [4] XXII, 66.
Scheurer-Kestner	„ 454	im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIII, 270.
Luca	„ 479	Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 427.
Schmidl	„ 480	im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 403.
Städeler u. Wächter	„ 483	Rép. chim. pure III, 260.
Fordos	„ 596	Vierteljahrsschr. pr. Pharm. X, 445.
Schneider	„ 730	im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIII, 367.
Persoz u. A.	„ 734	J. pr. Chem. LXXXIII, 377.

Autorenregister.

Sachregister.

Anal.	bedeutet	Analyse.	Schmelzp.	bedeutet	Schmelzpunkt.
Anw.	"	Anwendung.	Siedep.	"	Siedepunkt.
Ausd.	"	Ausdehnung durch die Wärme.	sp. G.	"	specifisches Gewicht.
Best.	"	Bestimmung.	sp. W.	"	specifische Wärme.
Bild.	"	Bildung.	Umwandl.	"	Umwandlung.
Const.	"	Constitution.	Unters.	"	Untersuchung.
Darst.	"	Darstellung.	Untersch.	"	Unterscheidung.
Einw.	"	Einwirkung.	Verb.	"	Verbindung.
Erk.	"	Erkennung.	Verh.	"	Verhalten.
Krystallf.	"	Krystallform	Vork.	"	Vorkommen.
lat. Dampfw.	"	latente Dampfwärme.	Zers.	"	Zersetzung.
lat. Schmelzw.	"	latente Schmelzwärme.	Zus.	"	Zusammensetzung.
Lösl.	"	Löslichkeit.			

Nicht alle im Jahresbericht beschriebenen Salze, Aether u. a. sind in diesem Register aufgezählt. Die einzeln aufgezählten Salze stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.